Beitrag zur Kenntnis der Überspannung des Wasserstoffs bei der elektrolytischen Abscheidung an Metallen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität

Marburg

vorgelegt von

Carl Kayser

aus Bad Salzuflen

Marburg 1930.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554401_0088

Beitrag zur Kenntnis der Überspannung des Wasserstoffs bei der elektrolytischen Abscheidung an Metallen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität

Marburg

vorgelegt von

Carl Kayser

aus Bad Salzuflen

Marburg 1930.

Berichterstatter: Prof. Dr. A. T h i e l .

Von der Fakultät angenommen: 31.Juli 1929.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. August 1929.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Einleitung (Begriff der Ueberspannung	1
II. Theorien der Ueberspannung	2
III. Die"Mindestüberspannung" des Wasserstoffs	8
1. Besprechung früherer Arbeiten	8
2. Eigene Untersuchungen	11
a) Anordnung zur Messung der Ueberspannung und zur Bestimmung der bei kleinen Stromdichten entwickelten Wasserstoffmengen	11
b) Experimentelle Ausführung und Ergebnisse	15
3. Auswertung der experimentellen Ergebnisse	35
IV. Die Ueberspannung in Abhängigkeit von Stromdichte und Zeit	36
1. Besprechung früherer Arbeiten	36
2. Eigene Untersuchungen	38
a) Abhängigkeit der Ueberspannung von der Dauer der Elektrolyse (bei konstand gehaltener Stromdichte)	38
b) Stromdichte-Spannungs-Kurven	45
3. Auswertung der experimentellen Ergebnisse	57
V. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse	59

II.

Theorien der Ueberspannung.

Die in der Literatur vorliegenden zahlreichen Theorien der Ueberspannung lassen sich in zwei Gruppen einteilen, von denen die eine rein physikalische , die andere dagegen chemische Vorgänge als Ursache der Ueberspannung annimmt. - Die mir am wichtigsten erscheinenden Erklärungsversuche beider Gruppen sollen hier etwas näher erörtert und ihre Aussagen einer kurzen Kritik unterworfen werden.

Theorien der Ueberspannung auf physikalischer Grundlage.

Eine erste Deutung auf physikalischer Grundlage gab N e r n s t (20) an Hand der Versuche C a s p a r i s . Nach ihm kann eine Elektrode erst dann Wasserstoffentwicklung zeigen, wenn eine bestimmte Menge Wasserstoff von ihr okkludiert ist. Je weniger löslich Wasserstoff in einem Metall ist, um so grössere Energiebeträge müssen nach N e r n s t aufgewandt werden, um die zur "Gasung" notwendige Konzentration an Wasserstoff in der Elektrode zu erreichen. Ueber die Löslichkeit von Gasen in Metallen unter Bedingungen, wie sie bei der Elektrolyse vorliegen, weiss man bisher recht wenig. Immerhin fügen sich einige Extremfälle wie z.B. Palladium (minimale Ueberspannung und erhebliches Lösungsvermögen für Wasserstoff) und Quecksilber (hohe Ueberspannung und sicher sehr geringes Lösungsvermögen) gut in die N e r n s t - sche Anschauung ein. Nach neueren Versuchen von T h i e l und H a m m e r s c h m i d t (27) ist es jedoch unwahrscheinlich, dass eine einfache Beziehung zwischen dem Lösungsvermögen der Metalle für Wasserstoff und der Ueberspannung besteht. Als krasses Gegenbeispiel wäre etwa Tantal zu nennen, das ähnlich wie Palladium ein sehr grosses Aufnahmevermögen für Wasserstoff besitzt, dennoch aber nach den Versuchen von T h i e l und H a m m e r s c h m i d t die hohe Ueberspannung von mindestens -0,39 V. aufweist.

H a b e r (12) nimmt an, dass die Elektrode eine Gasschicht adsorbiert und der Spannungsabfall in dieser schlecht leitenden Schicht maßgebend für die Ueberspannung ist. Mit der Natur des Elektrodenmaterials und mit dessen Oberflächenbeschaffenheit sollte die Dicke der adsorbierten Gasschicht und damit die Ueberspannung veränderlich sein. - K n i b b s (13) hat in neuerer Zeit diese Theorie wieder aufgegriffen und durch beachtenswerte Beiträge erweitert, ohne sie jedoch sicherstellen zu können.

Ganz ähnlich wie H a b e r nimmt auch M ö l l e r (18) zur Deutung der Ueberspannung eine Gashaut auf der Elektrodenoberfläche an. Die Ueberspannung ist nach M ö l l e r definiert als die Spannung, bei der diese Gasschicht einstürzt. Maßgebend für die Stabilität der Gasschicht sollen die an den Grenzen Metall-Elektrolyt und Elektrolyt-Gas wirksamen Kapillarkräfte sein. Tatsächlich findet M ö l l e r gesetzmässige Beziehungen zwischen der Grösse dieser Kräfte (ermittelt aus Messungen des Randwinkels Gasblase-Elektrolyt) und der Höhe der Ueberspannung.

O n o d a (22) konnte neuerdings in etwas variierter Messanordnung die Erfahrungen M ö l l e r s bestätigen. - In diesem Zusammenhange ist die Beobachtung T h i e l s (27) interessant, dass der Zusatz von bathotonen Stoffen nicht, wie man erwarten könnte, die Ueberspannung herabsetzt, sondern sie erhöht.

Beide Deutungsvorschläge, sowohl der von H a b e r wie auch jener von M ö l l e r , können jedoch ohne erhebliche und zugleich unübersichtliche Zusatzannahmen weder das starke Ansteigen der Ueberspannung mit der Stromdichte noch den in dieser Arbeit später zu besprechenden zeitlichen Anstieg der Ueberspannung bei gleichbleibender Stromdichte zwanglos erklären. Was ihnen aber völlig den Boden entzieht, sind die Ergebnisse der B a a r s'schen (1) Untersuchung, die zeigt, dass zur Erzielung selbst der höchsten bisher gemessenen Ueberspannungen die Abscheidung winziger Wasserstoffmengen auf der Elektrode ausreicht, die hinter den Mengen, die zur Ausbildung einer einzigen zusammenhängenden Schicht von Molekeln oder Atomen erforderlich wären, in allen Fällen zurückbleiben.

Theorien auf chemischer Grundlage.

Eine zweifellos geeignetere, mehr chemisch orientierte Vorstellung vom Wesen der Ueberspannung, die sowohl die Erscheinung der Stromdichte-Abhängigkeit als auch die bekannten Beziehungen zwischen Ueberspannung und Reduktionswirkung zwanglos zu erklären gestattet, ist von T a f e l (26) gegeben worden. Schon O s t w a l d (30) hatte gelegentlich eines Berichtes über die Ergebnisse der Untersuchung von C a s p a r i (1899) darauf hingewiesen, dass für das Phänomen der Ueberspannung eine Verzögerung der Umwandlung des bei der Elektrolyse primär gebildeten atomaren Wasserstoffs in den molekularen eine Rolle spielen könnte. T a f e l kommt zu demselben Schluss. Nicht - wie bei N e r n s t oder M ö l l e r - eine Erhöhung der Gesamtkonzentration des Wasserstoffs sondern die mehr oder minder grosse Anhäufung des reaktionsfähigeren atomaren Wasserstoffs an der Elektrodenoberfläche soll die Höhe der Ueberspannung bedingen, wobei die Konzentration des atomaren Wasserstoffs selbst bei beträchtlichen Ueberspannungen ausserordentlich klein sein kann. Das Metall der Elektrode übernimmt dabei die Rolle eines Katalysators für die Molisierungsreaktion.

$$2H \longrightarrow H_2 ,$$

dessen grössere oder geringere Wirksamkeit den Wechsel der Ueberspannung bei Uebergang vom einen zum andern Elektrodenmaterial verstehen lässt. Auf Grund dieser reaktionskinetischen Theorie kommt man nunmehr leicht zu einer Ableitung der Stromdichte-Abhängigkeit der Ueberspannung. Es sei eine Elektrodenoberfläche von 1 cm^2 betrachtet. Die Bildungsgeschwindigkeit

$\frac{dc_H}{dt}$, der an ihr elektrolytisch sich entwickelnden

Wasserstoffatome, muss nach dem F a r a d a y schen Gesetz proportional der Stromdichte D sein, also

$$\frac{dc_H}{dt} = \frac{D}{F}$$

worin F = 96 500 coul. die Ladung eines Grammäquivalentes bedeutet. Vernachlässigt man eine etwaige Diffusion von Wasserstoffatomen aus der Elektrodengrenzschicht in den Elektrolyten, so ist die Anzahl der in

der Zeiteinheit aus der Oberflächenschicht verschwindenden Atome allein durch die Geschwindigkeit der Reaktion

$$2H \longrightarrow H_2$$

bedingt. Unter der Voraussetzung, dass die Molisierungsreaktion praktisch als nicht umkehrbar angesehen werden darf, gilt demnach, wenn mit c_H die Konzentration des atomaren Wasserstoffs an der Elektrodenoberfläche und mit k die von der Natur des Elektrodenmaterials abhängige Geschwindigkeitskonstante bezeichnet wird, die Gleichung

$$-\frac{dc_H}{dt} = k \cdot c_H^2 .$$

Der Vorgang der Elektrolyse wird stationär sein, wenn die Zufuhr der Wasserstoffatome gleich ihrer Fortnahme durch die Molisierungsreaktion, wenn also

$$-k \cdot c_H^2 = -\frac{D}{F}$$

ist. Nach Einführung des sich hieraus ergebenden Wertes in die N e r n s t sche Gleichung einer reversibel arbeitenden Wasserstoffelektrode

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{c_H}{C_H} ,$$

(E_0 = Normalpotential) findet man nach Zusammenfassung der Konstanten für eine bestimmte Wasserstoffionenkonzentration die gesuchte Stromdichte-Abhängigkeit der Ueberspannung

$$\varepsilon = \varepsilon' - \frac{RT}{2F} \cdot \ln D$$

oder allgemeiner $\varepsilon = a + b \cdot \ln D$

Während $a = \varepsilon'$, d.i. die Ueberspannung bei der Einheit der Stromdichte, wegen des Eingehens der Grösse k von Art und Beschaffenheit der Elektrode abhängen muss, sollte nach Ableitung

$$b = -\frac{RT}{2F} \cdot \log e = -0{,}029\,V \text{ (bei } 18^\circ C)$$

völlig unabhängig von der besonderen Natur des Elektrodenmaterials sein. Experimentell sind allerdings meist grösse b-Werte beobachtet worden. Auf diese Unstimmigkeit mit der Theorie komme ich weiter unten eingehend zurück (s.S.36ff).

Die T a f e l sche Theorie der Ueberspannung ist von zahlreichen späteren Bearbeitern des Gebietes übernommen worden und hat sich bei der Deutung der meisten experimentellen Befunde durchaus bewährt. Es sei u.a. auf die Untersuchung von B o n h o e f f e r (4) über das Verhalten von aktivem, durch elektrolytische Entladung im gasverdünnten Raum gewonnenem Wasserstoff hingewiesen. Bei dem Studium der katalytischen Wirkung

verschiedener Metalle auf die Umwandlung des aktiven (atomaren) Wasserstoffs in molekularen findet B o n h ö e f f e r die gleiche Reihenfolge hinsichtlich ihrer katalytischen Wirksamkeit, wie sie aus den gemessenen Werten der Ueberspannung (nach T h i e l) auf Grund der obigen Anschauungen gefolgert werden müsste. Der geringen Ueberspannung des Wasserstoffs an Platin z.B. entspricht dessen grosse katalytische Wirkung auf die Reaktion $2H \longrightarrow H_2$

Den starken Einfluss, den die Vorbehandlung der Elektrode und ihre Oberflächenbeschaffenheit auf die Höhe der Ueberspannung ausübt, findet B o n h o e f f e r in der Abhängigkeit der katalytischen Wirksamkeit eines Metalles von diesen Faktoren wieder, sodass seine Untersuchungen als starke Stütze der T a f e l schen Auffassung betrachtet werden müssen.

Auch von L e w i s und J a c k s o n (15), B e n n e t t und T h o m p s o n (2) und T h i e l (27) wird die T a f e l sche Auffassung unterstützt und vertreten.

Von verschiedenen Seiten ist versucht worden, die T a f e l sche Idee durch spezielle Zusatzannahmen zu erweitern. F o e r s t e r (8) macht die Annahme einer Zwischenreaktionskatalyse. Die Bildung des molekularen Wasserstoffs soll nur durch Vermittlung instabiler Metallhydride erfolgen können. Die im Gleichgewicht mit diesen Metallhydriden anzunehmende Konzentration atomaren Wasserstoffs soll sodann ebenso wie bei T a f e l das quantitative Maß für die auftretende Ueberspannung sein. Eine Entscheidung darüber, ob diese spezielle Annahme über den Mechanismus der Katalyse berechtigt ist, konnte bisher nicht beigebracht werden.

Nach S m i t s (25) können in sämtlichen Zwischenreaktionsstufen des Ueberganges von Wasserstoffion in wässriger Lösung zum gasförmigen Wasserstoff Verzögerungserscheinungen auftreten, die Anlass zu Polarisationsphänomenen geben, ohne dass allerdings irgend eine bestimmte Aussage über die Beteiligung der einzelnen Stufen gemacht werden kann.

Bei dieser Sachlage erscheint es zweckmässiger, zunächst einmal die ursprüngliche T a f e l sche Auffassung beizubehalten und zu versuchen, ihre Richtigkeit durch neue Experimente zu prüfen. - Dabei muß sogleich betont werden, dass auch das bereits vorliegende experimentelle Material, bezw. dessen Deutung zum Teil im Widerspruch zu den Forderungen der T a f e l schen Auffassung steht. So hat man allgemein aus der Erfahrung, dass erst nach Erreichen eines bestimmten, je nach dem Elektrodenmaterial verschiedenen Elektrodenpotentials eine sichtbare Wasserstoff-

entwicklung beginnt, auf eine Verschiebung des "Abscheidungspotentials" des Wasserstoffs geschlossen (Mindestüberspannung). Ein solcher Schluss dürfte aber offensichtlich aus der T a f e l schen Theorie nicht gezogen werden, vielmehr wäre nach dieser anzunehmen, dass bereits bei der geringsten Ueberschreitung des reversiblen Wasserstoffpotentials eine Entwicklung gasförmigen Wasserstoffs einsetzen müsste, deren Geschwindigkeit allerdings je nach dem Kathodenmaterial recht verschieden sein und verschiedene Ueberspannungen bedingen kann.

Auf einen weiteren Widerspruch zwischen Experiment und Theorie ist bereits oben hingewiesen, nämlich auf die Abweichung der experimentell bestimmten b-Werte der Ueberspannung-Stromdichte-Funktion von den theoretisch zu erwartenden. Es ist zwar verschiedentlich versucht worden, dafür eine plausible Erklärung zu geben. Doch können diese Versuche bei näherer Prüfung nicht als überzeugend anerkannt werden.

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, die soeben angedeuteten schwachen Punkte der Theorie erneut zu prüfen. Der zunächst folgende Abschnitt behandelt die Frage, ob eine Mindestüberspannung in dem oben erörterten Sinne wirklich besteht oder nicht. Der zweite Hauptteil der Arbeit beschäftigt sich sodann mit der erneuten Bestimmung von Potential-Stromdichte-Kurven, wobei die Versuchsbedingungen so gewählt werden, dass eine Entscheidung darüber erwartet werden konnte, ob die Abweichungen vom theoretischen Verlauf in der Weise gedeutet werden dürfen, wie es bisher geschehen ist.

III.

Die Mindestüberspannung des Wasserstoffs.

1. Besprechung früherer Arbeiten.

Schon die ersten Untersuchungen befassen sich damit, den Einfluss des Metalls, aus den die Ueberspannung bedingenden Faktoren herauszuschälen und für die einzelnen Metalle individuelle und untereinander vergleichbare Ueberspannungswerte zu fassen. Als Fixpunkt wählte man die eben sichtbare elektrolytische Entwicklung von Wasserstoff an den verschiedenen Metallkathoden, deren Potentialdifferenz gegen die Wasserstoffbezugselektrode zweckmässig als "Mindestüberspannung" bezeichnet wird. Die gemessenen Zersetzungsspannungen waren unbeeinflusst von der bei höheren Stromdichten auftretenden Konzentrationspolarisation und scheinbar, entgegen den bei höheren Stromdichten gemessenen Ueberspannungen, annähernd reproduzierbar. Besondere Schwierigkeit bot jedoch die Erkennung der eben beginnenden Wasserstoffentwicklung. Es ist leicht einzusehen, dass jede Fortführung von Wasserstoff durch Diffusion in den Elektrolyten (Konvektion) wie in das Kathodenmaterial, oder durch Reduktion von oxydierenden Stoffen, die an die Elektrode gelangen, den Eintritt der eben sichtbaren Wasserstoffentwicklung stark verschieben müssen, und es können beträchtliche Stromstärken die Elektrode passieren, ohne dass sichtbare Wasserstoffentwicklung eintritt. Auf die Vermeidung von Restströmen ist aber von vielen Bearbeitern des Gebietes nur wenig Wert gelegt worden.

C o e h n und D a n n e n b e r g (7), später L e w i s und J a c k s o n (15) und M e u n i e r (17) benutzten zur Messung der Mindestüberspannung die von L e B l a n c (3) zur Bestimmung von Zersetzungsspannungen vorgeschlagene Methode. An die zu untersuchende Metallkathode und eine unangreifbare Anode werden fortschreitend höhere Spannungen angelegt. Die zugehörige Stromstärke wächst zunächst mit steigender Spannung kaum an und erst nach Ueberschreiten einer bestimmten Spannung, der Abscheidungsspannung, nimmt die Stromstärke schnell zu. Die Zersetzungsspannung, in unserem Falle die Mindestüberspannung, wäre so durch den Knickpunkt der Stromspannungskurve exakt bestimmt, wenn alle Faktoren, die Reststromphänomene

bedingen können, ausgeschaltet sind. Andernfalls erhält man mehr oder minder gerundete Kurven, die nun willkürlich in bezug auf den unbekannten Verlauf des Reststromes ausgewertet werden müssen. Ueberdies wird beim Arbeiten mit dieser Untersuchungsmethode, die beginnende sichtbare Wasserstoffentwicklung nicht abgewartet.

Besser ist es deshalb, das Potential festzustellen, bei dem die Abscheidung des Wasserstoffes eben sichtbar beginnt, eine Methode, die zuerst von C a s p a r i (6) zur Bestimmung der Mindestüberspannung des Wasserstoffes ausgewertet wurde. C a s p a r i beobachtete bei ansteigender Spannung die Bildung des ersten Wasserstoffbläschens, allerdings ohne auf die hierbei notwendig auftretende Verzögerung der Blasenbildung durch Uebersättigungserscheinungen im Elektrolyten und Absättigung der Elektroden mit Wasserstoff Rücksicht zu nehmen. - Aus dieser Vernachlässigung erklären sich auch die grossen Unterschiede gegenüber den von M ü l l e r (19) unter Berücksichtigung dieser Dinge zwei Jahre später in gleicher Weise gemessenen Mindestüberspannungen.

Sehr sorgfältig sind alle diese durch Reststromphänomene hervorgerufenen Fehlerquellen in den Untersuchungen von T h i e l und B r e u n i n g (28), T h i e l und H a m m e r s c h m i d t (27) vermieden worden. T h i e l und Mitarbeiter erzwingen durch einen starken polarisierenden Strom eine ausgiebige Blasenbildung und verringern sodann die anliegende Badspannung in kleinen Intervallen, bis die Blasenbildung gerade eben aufhört; eine eventuelle Nachentwicklung der Elektrode, hervorgerufen durch eingeschlossenen Wasserstoff, wird abgewartet. Infolge der vorhandenen vielen Gaskeime vermeiden sie so eine Verzögerung der Blasenbildung durch Uebersättigungserscheinungen im Elektrolyten, und die Vorbehandlung der Elektrode bietet Gewähr für eine gute Absättigung des Elektrodenmetalles mit Wasserstoff. - Der Elektrolyt wurde durch ständiges Durchperlen mit Wasserstoff von Sauerstoff sorgfältig gereinigt. Durchspülen der Verbindungswege zwischen Kathoden- und Anodengefäss mit frischen Elektrolyten verhinderte die Diffusion von anodischen Oxydationsprodukten zur Kathode. - Um ferner von zufälligen Oberflächeneinflüssen unabhängig zu sein, wurdennur mechanisch oder elektrolytisch aufgerauhte Elektroden untersucht.

Diese von T h i e l und Mitarbeitern angegebenen Versuchsbedingungen sind von vielen Forschern zur Bestimmung der Mindestüberspannung übernommen worden. So haben G l a s s t o n e (10) und O n o d a (23) in ganz derselben Weise unter Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln Mindestüberspannungen an den verschie-

denen Metallen bestimmt. Vergleicht man jedoch die von Thiel und von Glasstone an Quecksilber und Blei gemessenen Werte, so zeigen dieselben überraschend grosse Unterschiede (s. Tab.1).

Tabelle 1.

Mindestüberspannung des Wasserstoffs nach der Bläschenmethode.
(In Volt; Elektrolyt: 2n-H_2SO_4)

Elektrodenmaterial	Beobachter		
	Thiel u. Mitarb.	Glasstone	Onoda
Quecksilber	-0,570	-0,74	-
Blei	-0,402	-0,62	-
Kupfer	-0,19	-	-0,098(-0,13)
Silber	-0,097	-	-
Gold	-0,0165	-	-0,0086(-0,015)
Platin(glatt)	-0,080	-	-0,0063

Die von Onoda gemessenen Potentiale (eingeklammert) kommen den Thiel schen Werten recht nahe. Aber die nach anodischer Vorbehandlung der Elektrode gemessenen Mindestüberspannungen (nicht eingeklammert), liegen bei weit positiveren Potentialen, obwohl man nach allgemeiner Erfahrung durch evtl. vorhandene anodische Verunreinigungen das Gegenteil erwarten sollte.

Nicht weniger auffällig sind die von Müller (19) an Quecksilber gefundenen Verhältnisse. Die Mindestüberspannung an Quecksilber schwankt zwischen -0,02 V. und -0,43 V. Ganz ähnliche Beobachtungen haben später Lewis und Jackson (15) sowohl wie Liebreich und Wiederholt (16) beschrieben.

Eine Klärung der vielen sich widersprechenden Versuchsergebnisse konnte nur eine erneute Untersuchung der Ueberspannung bringen. Zweckmässig erschien es, nicht nur das Potential der Elektrode bei kleinen Stromdichten zu bestimmen, sondern zugleich auch die entwickelten Wasserstoffmengen zu messen und sie mit jenen zu vergleichen, die nach dem Faraday schen Gesetz erwartet werden sollten. So war am besten Gewähr dafür gegeben, Reststromphänomene, die zu einer Verzögerung der Wasserstoffbildung führen könnten, zu erkennen und zu vermeiden.

+ Die Ueberspannung ist gegeben durch die Potentialdifferenz der arbeitenden Elektrode gegen die Normal-Wasserstoffelektrode in dem gleichen Elektrolyten und unter gleichen Bedingungen von Druck und Temperatur.

2. Eigene Untersuchungen.

a) Anordnung zur Messung der Ueberspannung und zur Bestimmung der bei kleinen Stromdichten entwickelten Wasserstoffmengen.

In Anlehnung an die von T h i e l und Mitarbeitern beschriebene Versuchsanordnung wurde die in Fig.1 wiedergegebene Apparatur zur Prüfung des F a r a d a y schen Gesetzes benutzt.

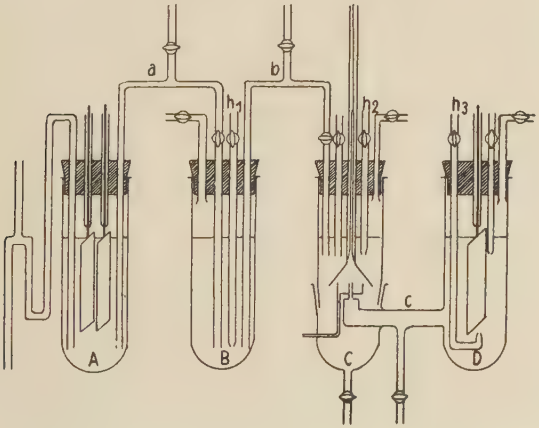


Fig.1. Vorrichtung zur Messung der Ueberspannung und zur gleichzeitigen Bestimmung der elektrolytisch entwickelten Wasserstoffmengen.

A, B, C-D sind Anoden-, Puffer- und Versuchsgefäss. Es wurden zylindrische Gefässe von etwa 5 cm Durchmesser und 14 cm Höhe verwendet. Sie werden von gut ansitzenden Gummistopfen verschlossen, durch die sämtliche Zu- und Ableitungsrohre geführt werden. A, B und C stehen durch die Flüssigkeitsheber a und b in leitender Verbindung. Bei kleinen Stromdichten konnten die Heber durch Glashähne verschlossen werden, da dann der dadurch bedingte Zusatzwiderstand gegenüber dem Gesamtwiderstand des Kreises klein ist. Durch Schliessen der Hähne wird jede Diffusion von Anodenflüssigkeit zum

Kathodengefäss verhindert. C und B stehen durch das mit beiden Gefässen verschmolzene Rohr c in leitender Verbindung. c ist in das Innere des Kathodengefässes geführt, verjüngt sich hier und trägt am Ende einen Glashafen, der zur Aufnahme der Kathode dient. Dieser Glashafen ist mit einem Glasröhrchen verschmolzen, welches durch die Wand des Kathodengefässes ins Freie tritt. Durch dieses Röhrchen wird die Stromableitung der Kathode geführt. - Das über den Glashafen gestülpte Trichterchen dient zum Auffangen des sich entwickelnden Wasserstoffs. Es ist mit einer Kapillare verschmolzen, deren unterer und oberer Teil verschiedene Weite haben, sodass sowohl grössere als auch sehr kleine Gasmengen gemessen werden können. Die Kapillare war durch Auswägen mit Quecksilber geeicht, sie wurde mit einem besonderen Glashahnam oberen Ende verschlossen. - Durch die Glashähne am Boden von C und am Verbindungsrohr von c können etwaige sich von der Elektrode ablösenden Teilchen herausgespült werden. In D befindet sich die Bezugselektrode, eine platinierte Platinelektrode, in A die Anode. In die Gefässe B, C und D führt je ein Hahnrohr h_1, h_2, h_3 zum Einleiten von Wasserstoff, je eines zur Wasserstoffableitung und ausserdem in die Gefässe C und D ein gleiches zum Einlassen des Elektrolyten. Bei höheren Stromdichten wird dauernd frischer Elektrolyt zugetropft. Durch die so vorgenommene Durchspülung der Flüssigkeitsheber a und b wird jede Diffusion von Anodenflüssigkeit vermieden. Der in A angebrachte Ausflussheber sorgt automatisch für ein konstantes Flüssigkeitsniveau in den Gefässen.

Der Elektrolyt konnte in einem besonderen, in der Zeichnung nicht angegebenen Schliffgefäss unter Wasserstoffdurchleitung ausgekocht und mit Wasserstoff gesättigt werden. Bei Beschicken der Apparatur drückt man den Elektrolyten mittels Wasserstoff durch Heber in die vorher von Wasserstoff durchspülten trockenen Versuchsgefässe. Die Heber sind mit den Hahnrohren, die in das Innere von C und D führen, verschmolzen. In den Reaktionsgefässen wird der Elektrolyt weiter während der Dauer der Versuche mit Wasserstoff durchspült, um jedes nachträgliche Eindringen von Sauerstoff durch die Abschlußstopfen zu vermeiden. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch an Nickeldrahtnetzelektroden aus 20%iger Natron- oder Kalilauge entwickelt. Die Kalilauge war durch eine Schicht Paraffinöl vor der Aufnahme von Kohlendioxyd geschützt. Mitgerissene Laugennebel wurden von einem Baumwollfilter aufgefangen, der Wasserstoff weiter durch eine Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure geleitet und endlich durch Ueberleiten über auf ca 200°C erhitzten Palladiumasbest von den noch vorhandenen Sauerstoffspuren befreit.

Die jeweils zu untersuchende Kathode, eine durchlochte Metallscheibe (Oberfläche 1,1...1,3 cm^2) wird in den Glashafen, den das Verbindungsrohr c in C trägt, so eingekittet, dass die Metallplatte auf dem Hafen lag. - Als Kitt verwendete ich ein Gemisch von Rohkautschuk und Paraffin im Verhältnis 1:2. Picein und Siegellack hatten sich als zu spröde erwiesen. Der vorliegende Kitt dagegen ist zäh, sehr widerstandsfähig und zugleich in der Wärme leicht zu bearbeiten.- Die Stromableitung der Kathode führt durch das an den Glashafen angeschmolzene Röhrchen und besteht jeweils aus einem ohne Lötmittel angeschweissten Draht des zu untersuchenden Kathodenmetalls. Um das Einsetzen und Reinigen der Elektrode zu erleichtern, kann der obere Teil des Gefässes C, der durch einen mit Paraffin gedichteten Glasschliff mit dem unteren Teil des Kathodengefässes verbunden ist, abgenommen werden. - Zur Untersuchung des Quecksilbers wurde das gleiche Gefäss benutzt. Das Metall wird in den Glashafen gegossen, es füllt das Ableitungsröhrchen und ein ausserhalb durch Schliff ansetzbares Zusatzrohr mit Platineinschmelzung als Stromzufuhr. Durch Drehen des Glasrohrs im Schliff kann der Quecksilberstand im Hafen beliebig variiert werden. Die so gewählte Anordnung von Kathode und Vergleichselektrode verhindert die Mitmessung eines Ohmschen Spannungsabfalls im Elektrolyten.

Als Anode diente zunächst eine teilweise entladene PbO_2-Platte, die eine Bildung von gasförmigem Sauerstoff verhindern sollte. Da jedoch trotz grösster Vorsicht in längeren Zeiträumen Blei zum Kathodengefäss überführt und auf der Elektrode abgeschieden wurde, musste die Bleianode durch ein Platinblech ersetzt werden. Das Potential einer Platinanode ist nun im allgemeinen grossen Schwankungen unterworfen, die ein genaues Einstellen von Stromstärken erschweren. Durch gleichzeitige kathodische Polarisation der Anode unter Heranziehung einer zweiten Platinelektrode gelingt es, in eleganter Weise das Anodenpotential konstant zu erhalten, falls man nur die kathodische Belastung grösser wählt als die anodische (vgl. auch Fig.2).

Das Kathodenmaterial bestand jeweils aus dem reinsten im Handel erhältlichen Metall. Der Elektrolyt 2n-H_2SO_4 wurde durch Verdünnen der von K a h l b a u m für analytische Zwecke gelieferten konzentrierten Säure mit reinem destillierten Wasser erhalten.

Selbstverständlich wurde grosse Sorgfalt auf Einhalten konstanter Elektrolyttemperatur während der Messungen verwandt. Die Gefässe A, B, C und D wurden zunächst in einem elektrolytisch geheizten Wasserthermostaten untergebracht. Unvollkommene Isolation bedingte jedoch erhebliche Fremdströme, sodass es geraten erschien,

ohne Wasserthermostaten zu arbeiten. Dafür wurde dann die Temperatur des ganzen Arbeitsraumes durch Einbau eines Thermoregulators in eine Gasheizanlage konstant gehalten (20,0±0,3°C). (Bei einem Teil der Messungen wurde jedoch auf konstante Mitteltemperatur ganz verzichtet, dafür aber die jeweilige Raumtemperatur für die Dauer jeder Untersuchung sehr exakt konstant gehalten.)

Die Höhen der Wasserstoffsäulen in den Kapillaren wurden von Kuppe zu Kuppe gemessen und bei der Umrechnung in Volumina wurde keine Meniskuskorrektion eingeführt.

Fig.2 zeigt die zum Durchschicken einer bestimmten und veränderlichen Stromstärke durch die Versuchszelle verwendete Schaltung und ebenso die zur Potentialmessung benutzte Anordnung.

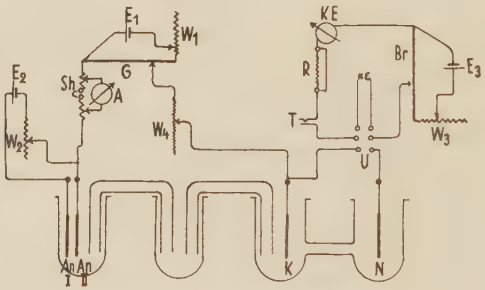


Fig.2. Schaltungsschema zur Ueberspannungs-Messung.

Von der Spannung der Stromquelle E_1 kann ein durch den variablen Widerstand W_1 veränderlicher Teil an die Enden der Walzenbrücke gelegt werden. Durch den Schleifkontakt der Brücke und durch den veränderlichen Widerstand W_4 (Stöpselrheostat 11 111,0 Ω) gelingt es, variable, aber genau einstellbare Stromstärken durch die Zelle (K Kathode - A_2 Anode) zu schicken. Sie werden von dem Zeigergalvanometer A (von Siemens und Halske, Empfindlichkeit etwa $2 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro Skalenteil) angegeben. Die Empfindlichkeit des Messgerätes kann durch Shunts Sh in weiten Grenzen verändert werden.

Die Stromquelle E_2 speist über den veränderlichen Widerstand W_2 den Hilfskreis mit den beiden Platinelektroden An_I und An_{II}, letztere als Kathode. Zugleich ist An_{II} Anode des Hauptstromkreises.

Die Stromquelle E_3 (2V.) liefert über W_2 die Kompensationsspannung an den Enden der Brücke Br, die durch Veränderung von W_2 so abgeglichen wurde, dass 10Ω des Gefälldrahtes einen Spannungsabfall von 10^{-3} V entsprachen. Die Brücke bestand aus zwei in Serie geschalteten

Präzisionsstöpselrheostaten von Hartmann und Braun (0,1-11 111,0 Ω). Durch den Umschalter U kann die Kompensationsspannung entweder mit der Spannung des Normalelementes NE oder auch mit der Spannung der zu messenden Kette - Versuchskathode K, Bezugselektrode N - verglichen werden. Als Nullinstrument wurde ein Kapillarelektrometer KE benutzt. R ist ein Ballastwiderstand und T der zugehörige Taster. Die Anordnung gestattet bis auf einige Zehntel $Volt^{-3}$ genau zu messen.

Alle Messgeräte, Widerstände sowie die Teile der in Fig.1 geschilderten Apparatur wurden durch Schwefelklötze isoliert, die Stromzuführungs- und Ableitungsdrähte frei und isoliert geführt.

b) Experimentelle Ausführung und Ergebnisse.

Als erstes Metall untersuchte ich Blei. Nach dem Einkitten der gut abgeschmirgelten Platte wurde die Oberfläche durch vorsichtiges Abtupfen mit einem mit Benzol und Aether getränkten Wattebausch von den letzten Spuren Kitt befreit. Zur Aufrauhung der Oberfläche wurde die Platte mit einer Stromdichte von 0,5 Amp./cm^2 sechs Stunden lang mit halbstündigem Wechsel formiert und endlich für längere Zeit gründlich kathodisch behandelt. Spuren von PbO_2, die während des Formierens auf den Boden des Versuchsgefässes gefallen sind, können leicht abgespült werden. Danach ist das Kathodengefäss für den endgültigen Versuch hergerichtet. - Es wird mit 2n-H_2SO_4, die durch tagelanges Durchleiten von Wasserstoff mit diesem Gase gesättigt ist, beschickt und ebenso das Puffer- und Anodengefäss. Die Elektroden werden mit einer geringen Spannung belastet und nach einigen Stunden die Messungen begonnen. - Bei festgelegter Stromstärke wird für eine bestimmte Zeit elektrolysiert.

Die Messung der entwickelten Wasserstoffmenge wird durch festes Haften der Gasbläschen auf der Elektrode erschwert. Besonders lassen sich kleine Gasbläschen nur durch starke Erschütterung des Kathodenhafens, die man am intensivsten durch Anschlagen des Messtrichters an den Hafen erreichen kann, in die Kapillaren bringen.

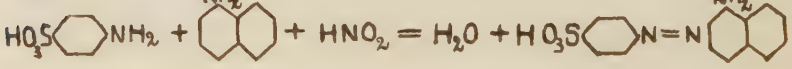
Die Versuche ergaben, dass am Blei von 10^{-4} Amp. an abwärts, zunächst weniger Wasserstoff entwickelt wird, als man nach dem F a r a d a y schen Gesetz erwarten sollte. Dagegen wird von $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ Amp. an bis zu den tiefsten Stromstärken, bei denen die Gasentwicklung untersucht wird, ein Mehr an Wasserstoff gefunden. Auf die Deutung komme ich später zurück (s.S.22).

Am massiven wie am elektrolytisch abgeschiedenen schwammigen Kupfer sind die entwickelten Gasmengen um so geringer im Vergleich mit denen, die entwickelt werden sollten, je kleiner die Stromdichte ist. Bei 10^{-6}Amp. wird schon kein Wasserstoff mehr entwickelt. - Aehnliche Verhältnisse findet man am blanken wie auch am grau platinierten Platin wieder, nur dass hier die Abweichungen vom F a r a d a y schen Gesetz geringer sind. - Ganz ähnlich verhält sich Gold.

An Quecksilber waren die gemessenen Gasmengen schon von 10^{-4}Amp. an nicht nur kleiner, als man theoretisch hätte erwarten sollen, sondern auch nicht reproduzierbar.

An allen untersuchten Metallen bleiben demnach von einer bestimmten Stromstärke an abwärts die entwickelten Wasserstoffmengen, hinter den nach dem F a r a d a y - schen Gesetz zu erwartenden, zurück. Mit absteigender Stromstärke werden die Abweichungen grösser, und schließlich wird, trotzdem noch geringe Stromstärken durch die Zelle fliessen, augenscheinlich kein Wasserstoff mehr entwickelt. Das ganze Verhalten spricht dafür, dass der zu wenig entwickelte Wasserstoff infolge einer sekundären Reaktion verbraucht wird. Die Versuchsergebnisse führten so zu der Vermutung, dass der benutzte Wasserstoff trotz aller Vorsichtsmaßregeln nicht frei von Sauerstoffspuren sei, die, soweit sie an die Kathode gelangten, unter Wasserstoffverbrauch reduziert werden müssten.

Um zu einer Entscheidung zu kommen, wie weit die gemachte Annahme gerechtfertigt sei, wurde eine Methode zur quantitativen Bestimmung geringer Sauerstoffmengen ausgearbeitet; denn die in der Literatur beschriebenen Untersuchungsmethoden erwiesen sich als unzureichend. Nach vielen vergeblichen Versuchen wurde schliesslich eine geeignete Reaktion in der Einwirkung von salpetriger Säure auf ein Gemisch aus Sulfanilsäure und α -Naphthylamin in essigsaurer Lösung gefunden. Die bekannte Reaktion liefert einen lebhaft roten Azofarbstoff:



Bei Untersuchung des Wasserstoffs auf Sauerstoff wurde in der Weise vorgegangen, dass man das zu untersuchende Gas mit vollkommen reinem Stickoxyd in geeigneter Weise zusammentreten liess. Der gegebenenfalls vorhandene Sauerstoff oxydiert NO quantitativ und praktisch momentan zu NO_2, welches sich nun mit überschüssigem NO bei Gegenwart von Wasser zu salpetriger Säure umsetzen kann und

mit dem gelösten Amin nach dem oben angegebenen Schema reagiert.

Die zum Nachweis verwendete Apparatur zeigt Fig.3.

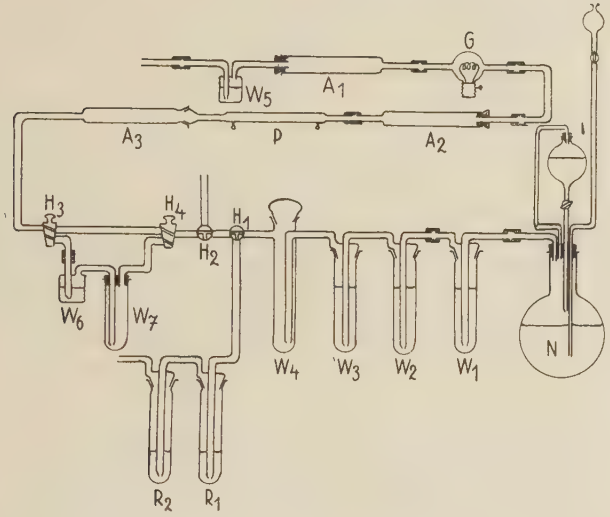


Fig.3. Apparatur zur Bestimmung kleinster Mengen gasförmigen Sauerstoffs.

Der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff wird zur Beseitigung mitgerissener Laugennebel durch ein Baumwollfilter geleitet, weiter durch ein Waschfläschchen W_5 mit verdünnter H_2SO_4 und zur Trocknung durch ein mit festem Aetzalkali gefülltes Rohr A_1. Weiter führt man den Wasserstoff an dem auf helle Rotglut erhitzten Draht einer Osrambirne G (29) vorbei, wo Kohlenwasserstoffe, die sich infolge des Carbonatgehaltes der Lauge an der Kathode des Elektrolyseurs bilden können, pyrogen zersetzt werden. Dabei etwa gebildetes Kohlendioxyd wird von festem Aetzalkali in A_2 gebunden. B ist ein auf ca 200°C erhitztes Palladiumasbestrohr, das wie üblich, zur katalytischen Reduktion des vorhandenen Sauerstoffs dient, Der Wasserstoff wird endlich über Aetzalkali in A_3 getrocknet und betritt bei richtiger Stellung der Zwei- und Dreiweghähne H_3, H_4, H_2, H_1 mit dem über W_1-W_4 kommenden NO-Strom die Gefässe R_1 und R_2, welche das eigentliche Reaktionsgemisch enthalten.

Der, in den Reaktionsgefässen und den anschliessenden Rohrleitungen vorhandene, Luftsauerstoff wird vor

jeder Prüfung durch langes Durchleiten von Wasserstoff ausgetrieben, das Reagens selbst unter zweimaligem Auskochen von ihm befreit.

Der kontinuierliche NO-Strom wird durch Eintropfen von wässriger Alkalinitritlösung aus einem Tropftrichter in salzsaure Ferrosulfatlösung in N erhalten:

$$NaNO_2 + FeCl_2 + 2HCl \longrightarrow FeCl_3 + NaCl + H_2O + NO$$

Den Entwicklungskolben N versieht man zweckmässig mit einem Sicherheitsrohr. Das so gewonnene Stickoxydgas ist selbstverständlich nicht frei von Spuren höherer Oxyde. Zur Befreiung von diesen lässt man den entwickelten Gasstrom die mit konzentrierter Kalilauge gefüllten Waschflaschen C und D passieren. Die endgültige Reinigung erreicht man jedoch erst durch weiteres Durchleiten des Stickoxyds durch eine konzentrierte Lösung von Sulfanilsäure und α-Naphthylamin, des oben beschriebenen Nachweisgemisches in W_3. - W_4, ein mit festem Alkali gefülltes Rohr, dient zur Trocknung. Der so vorbereitete NO-Strom betritt mit dem zu prüfenden Wasserstoff bei entsprechender Stellung des Dreiweghahnes H_1 die Sauerstoffnachweisgefässe R_1 und R_2.

Nach Beendigung der Sauerstoffprüfung schliesst man den NO-Strom durch H_1 ab. Der Wasserstoff wird mit Hilfe der Greiner-Friedrichschen Hähne H_3 und H_4 über W_6 und W_7 geleitet. W_6 ist ein mit Ammonsulfid gefülltes Waschfläschchen. Der Wasserstoff beladt sich hier mit Schwefelwasserstoff, wird zur Trocknung über Chlorcalcium in W_7 geleitet und spült aus den Rohrleitungen die letzten Spuren von NO.- Die in die Reaktionsgefässe führenden Glasrohre werden sorgfältig mit Alkohol und Aether gereinigt und getrocknet. Spuren von Feuchtigkeit müssen in den Rohrleitungen peinlichst vermieden werden, um eine Absorption von NO_2 durch die an den Wänden haftenden Tröpfchen auszuschliessen. Der beschriebene Sauerstoffnachweis ist so empfindlich, dass man bei der Form der Nachweisröhrchen R_1 und R_2 von etwa 1 cm Weite und einer Füllung von 5 cm^3 Reagens noch 10^{-8}g Sauerstoff bequem bestimmen kann.- Durch geeignete Umgestaltung der Nachweisröhrchen und unter Benutzung eines Kolorimeters bei dem Vergleich der entstandenen Färbung mit der des Teströhrchens lässt sich die Empfindlichkeit der Methode auf mindestens 10^{-9} g Sauerstoff steigern.

Bei der Prüfung des,wie weiter oben angegeben, gereinigten Wasserstoffs wurden bei einer Durchtrittsgeschwindigkeit von 0,25 Ltr. pro Stunde $(4 \pm 1) \cdot 10^{-6}$ g Sauerstoff/Ltr. gefunden. - Auf die Gewinnung völlig sauerstofffreien Wasserstoffs gerichtete Versuche mit längeren Palladiumrohren, mit Ueberleiten des Wasserstoffs über auf Rotglut erhitzte Kupferspiralen oder mit Durchleiten des Gasstromes durch eine erwärmte Kalium-Natrium-Legierung brachten keinen Erfolg. Erst die

Beobachtung, dass die Menge des nachgewiesenen Sauerstoffs unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs war, liess erkennen, dass der Sauerstoff nur nachträglich von aussen durch Diffusion entlang einem konstanten Diffusionsgefälle in die Leitungen eingedrungen sein konnte. Die einzige Möglichkeit für diesen Vorgang boten verbindende Druckschlauchstücke. Tatsächlich hatte ihr Ersatz durch Glasschliffe den Erfolg, dass nach der Abänderung jetzt ebenfalls unabhängig von der Durchtrittsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bei vierstündigem Durchleiten nur noch ca 10^{-8} g Sauerstoff gefunden wurden. Aus der Unabhängigkeit des Sauerstoffgehalts von der Durchtrittsgeschwindigkeit darf auch hier geschlossen werden, dass er auf nicht vollkommener Dichtigkeit von Hähnen und Schliffen beruht.

Das oben beschriebene Reinigungsverfahren wurde bei allen folgenden Versuchen beibehalten. Der Wasserstoff, der zur Sättigung des Elektrolyten der Apparatur Fig.1 diente, wurde hinter dem Aetzalkalirohr A_3 Fig.3 entnommen. Alle Druckschlauchverbindungen wurden durch Schliffe ersetzt.

Die Prüfung des Wasserstoffs, wie er nach Passieren der Versuchszelle (Fig.1) nach vollkommener Absättigung des Elektrolyten aus den Ableitungsröhren heraustritt, ergab zwar etwas ungünstigere (auch schwankende) Ergebnisse als die Untersuchung des nicht durch die Versuchsapparatur geschickten Wasserstoffs. Doch können in keinem Fall die jetzt noch nachgewiesenen Sauerstoffmengen selbst bei den kleinsten untersuchten Stromstärken die elektrolytische Wasserstoffentwicklung beeinträchtigen; zumal da man noch annehmen darf, dass die wahrscheinlich nachträglich durch die belassenen Gummistopfen eindringenden winzigen Sauerstoffspuren bei der dauernden Durchspülung mit Wasserstoff nicht in den Elektrolyten gelangen können.

Aus den Sauerstoffnachweis-Versuchen geht auch hervor, dass die vollständige Befreiung des Elektrolyten von anderen Gasen durch Ausspülen mit Wasserstoff kaum oder zum mindesten erst in sehr langer Zeit erreicht wird. Eine vollständige und schnelle Reinigung des Elektrolyten von Sauerstoff wie auch seine Absättigung mit Wasserstoff wird dagegen durch Kochen oder Evakuieren unter Durchleiten von Wasserstoff erreicht.

Nachdem nun die genügende Sauerstofffreiheit des Wasserstoffs und damit des Elektrolyten gewährleistet war, wurden wieder die Messungen der bei den verschiedenen Stromstärken sich entwickelnden Wasserstoffmengen aufgenommen. Der Elektrolyt wurde in dem bei Beschreibung von Fig.1 erwähnten Schliffkolben durch mehrmaliges Auskochen und Durchleiten von Wasserstoff mit diesem Gase abgesättigt und erst nach langem Durchleiten von

Wasserstoff durch die trockenen Versuchsgefässe in diese hineingedrückt. Dann wurde die Elektrode mit einer hinreichenden Stromstärke für mindestens einen Tag kathodisch behandelt und erst darauf mit den eigentlichen Versuchen begonnen.

Es seien zunächst die Versuchsergebnisse mitgeteilt. In den folgenden Tabellen ist angegeben: die Anzahl der Messungen, die Stromstärke in Ampère, die Zeitdauer des Stromdurchgangs, Barometerstand in mm Quecksilber, Temperatur in C°, Höhe der in der Kapillare gemessenen Wasserstoffsäulen (untere und obere Kapillare), die sich daraus ergebende Wasserstoffmenge in mm^3/Stunde, zum Vergleich die theoretisch zu erwartende, und endlich die zugehörige Ueberspannung (im Mittel).

Blei (Tabelle 2).

Die Platte war aus einem 1 mm starken Bleiblech (Kahlbaum zur Anal.) geschnitten und, wie schon beschrieben, vorbehandelt. Die Abweichungen der entwickelten Wasserstoffmengen von den nach dem F a r a d a y schen Gesetz zu erwartenden betragen im Durchschnitt 15-20 %. Auffallend ist wieder die Mehrentwicklung, die von einer Stromstärke von 10^{-6} Amp. an abwärts auftritt. Die Mehrentwicklung tritt ein, sobald das Potential der Bleikathode in der Nähe des sich spontan einstellenden Gleichgewichtspotentials von Blei in 2n-H_2SO_4 liegt.

Auf Grund des stark negativen Potentials, welches Blei in dieser Lösung annimmt, sollte das Metall spontan in Lösung gehen, wenn nicht die Mindestüberspannung, wie bisher angenommen, der Wasserstoffentwicklung einen grösseren Widerstand entgegensetzen würde, als die treibende Kraft der Auflösungsreaktion überwinden kann. Die vorliegenden Versuche zeigen jedoch eindeutig, dass von dieser Mindestüberspannung, welche die spontane Auflösung behindern soll, nicht die Rede sein kann. Blei löst sich sowohl in glattem wie auch in formiertem Zustand spontan unter Wasserstoffentwicklung in 2n-H_2SO_4 auf, wie die Tabelle 3 für formiertes Blei (Kahlbaum zur Anal.) zeigt. Auch eine nicht besonders vorbereitete, jedoch gut geschmirgelte Bleiplatte entwickelt beim Einbringen in 2n-H_2SO_4 infolge ihrer Auflösung Wasserstoff. Die frisch geschmirgelte Platte darf nur kurze Zeit der Luft ausgesetzt werden, da sonst die Wasserstoffentwicklung ausbleibt. Offenbar bildet sich unter dem Einfluss der Luft eine Oxydschicht auf dem Metall, die bei Einbringen der Platte in Schwefelsäure in eine Sulfatschicht übergeht, die nun das Metall vor weiterem Angriff der Säure schützt. Die Selbstauflösung unter Wasserstoffentwicklung geht am "geschmirgelten" Blei sehr bald, am "formierten", wie aus der Tabelle hervorgeht, langsam zurück. Durch Ritzen der Bleiplatte mit einem Diamanten kann die Gasentwicklung

Tabelle 2.

Wasserstoffentwicklung an Blei (formiert).
Elektrolyt: 2n-H_2SO_4; Elektrodenoberfläche: 1,30 cm^2
1 cm der Kapillare entspricht unten 11,95 mm^3
oben 5,88 mm^3

Nr.	I(Amp.)	Zeit Stdn.	mm Hg	C°	cm	mm^3 H_2 St. gef.	theor.	mV
					u.			
1.	10^{-4}	1,75	750	18,0	5,65	38,58	45,2	
2.	"	2,5	"	"	8,60	41,11	"	-550-600
3.	"	3,0	"	"	9,95	39,63	"	
					o.			
4.	10^{-5}	10,0	"	"	6,30	3,70	4,52	-400
5.	"	6,5	"	"	4,15	3,75	"	"
6.	$5 \cdot 10^{-6}$	7,0	751	"	2,15	1,85	2,26	-350
7.	"	5,5	"	"	1,65	1,76	"	"
8.	"	11,75	"	"	3,60	1,84	"	"
9.	$2,5 \cdot 10^{-6}$	13,0	"	"	2,30	1,04	1,13	-300
10.	"	5,0	"	"	0,78	0,92	"	"
11.	10^{-6}	8,0	750	"	0,91	0,67	0,45	-285
12.	"	4,5	"	19,0	0,44	0,57	"	"
13.	$5 \cdot 10^{-7}$	7,0	"	18,0	0,75	0,63	0,23	"
14.	"	12,5	"	"	1,35	0,64	"	"
15.	$2,2 \cdot 10^{-7}$	7,5	743	"	0,75	0,59	0,11	"
16.	"	7,0	"	"	0,80	0,67	"	"
17.	stromlos	4,0	744	"	0,45	0,66	0,00	"
18.	"	7,5	"	"	0,85	0,67	"	"
19.	"	5,5	"	"	0,62	0,66	"	"
20.	"	10,0	"	"	0,97	0,57	"	"
21.	"	8,5	"	"	0,80	0,55	"	"

Tabelle 3.

Spontane Auflösung von Blei in 2n-H_2SO_4 unter H_2-Entwickl.
Elektrodenoberfläche: 1,30 cm^2; 1 cm d. Messkapillare 4,93 mm^3

Zeit Stdn.	Gassäule cm	H_2/Std. mm^3	entspricht I (Amp.)	C°	mmHg Mittelwerte
28	6,6	1,16	$2,5 \cdot 10^{-6}$	21	749
22	3,45	0,77	$1,7 \cdot 10^{-6}$	14	750
23	2,1	0,45	10^{-6}	17	750
23	2,5	0,54	$1,2 \cdot 10^{-6}$	19	746
26	1,7	0,32	$7,1 \cdot 10^{-7}$	19	746
26	1,3	0,25	$5,4 \cdot 10^{-7}$	19	742
25	1,2	0,24	$5,2 \cdot 10^{-7}$	19	744

wieder ausgelöst werden, eine Beobachtung, welche die schon gemachte Annahme der Deckschichtbildung erhärtet.

Die spontane Auflösung von Blei in 2n-H_2SO_4 bedingt auch die Mehrausbeute an Wasserstoff bei kleinen Stromstärken. Man darf wohl mit Recht annehmen, dass nicht an allen Punkten der Bleiplatte ein gleiches Potential herrscht, sondern dass Spitzen und Kanten, wie deren nächste Umgebung, höhere Feldstärken infolge Spitzenwirkung aufweisen müssen als die übrigen Oberflächenstellen der Elektrode. Es ist dann ohne weiteres verständlich, dass bei Belastung der Elektrode mit sehr kleinen Stromdichten infolge deren das Gesamtpotential der Elektrode nur wenig negativer ist als ihr Gleichgewichtspotential, es auch Stellen auf der Oberfläche gibt, die das letztere nicht überschreiten. An diesen Stellen wird, falls die Lösungsgeschwindigkeit des Bleis gegenüber der Abscheidungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs unter dem Einfluss des durchgehenden Stromes überwiegt, Blei solange in Lösung gehen können, bis eine Sulfatierung dieser Stellen mit niedrigem Potential eingetreten ist. Der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff wird zum grössten Teil zur Reduktion des sich bildenden Bleisulfats verwandt werden. Selbstverständlich wird, sobald an irgend einer Stelle der Elektrode das Potential gleich dem Abscheidungspotential des Bleis in dieser Lösung geworden ist, auch Blei wieder mit abgeschieden werden, und bei steigender Stromstärke muss sehr bald die messbare Auflösung des Bleis durch die gleichzeitige Abscheidung verdeckt sein, falls überhaupt noch Elektrodenstellen mit einem Potential vorhanden sind, das eine Auflösung des Bleis erlaubt. - Diffusions- und Konvektionserscheinungen im Elektrolyten spielen für die Beobachtungen eine grosse Rolle. Jedoch muss vorläufig auf eine exakte Wiedergabe der hier herrschenden Verhältnisse verzichtet werden, da dazu weitere Untersuchungen, vor allem die Wasserstoffentwicklung einer Bleielektrode, bei der Elektrolyse mit Stromstärken zwischen 10^{-6} Amp. und $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ Amp., angestellt werden müssen.

Was die Geschwindigkeit der spontanen Auflösung von glattem und formiertem Blei betrifft, so geht aus den Beobachtungen deutlich hervor, dass die Auflösungsgeschwindigkeit des glatten Bleis grösser ist als die des formierten, obwohl man wegen der grösseren Angriffsfläche beim formierten Blei das Umgekehrte erwarten sollte. - Eine Erklärung liefert vielleicht das Verhalten einer formierten und längere Zeit kathodisch behandelten Bleiplatte bei Kombination mit Platin. Infolge der geringen Wasserstoffüberspannung an Platin findet hier eine starke Gasentwicklung statt, während Blei auf der anderen Seite in Lösung geht. Nach kurzer Zeit entwickelt aber auch die Bleiplatte Wasserstoff. Die Entwicklung steigert sich wahrscheinlich um so mehr, mit je höherer Stromstärke

vorher elektrolysiert worden war und hört dann nach einiger Zeit auf. Auch am Platin kommt die Wasserstoffentwicklung sehr bald zum Stillstand, kann jedoch hier durch Anritzen der Bleiplatte wieder ausgelöst werden (Deckschicht). Deutlicher wird diese Entwicklung von Wasserstoff an formiertem Blei bei direkter Berührung mit Platin. Die Bleioberfläche bedeckt sich einige Minuten nach der Berührung entweder im ganzen plötzlich oder von der Platinberührungsstelle ausgehend in ein bis zwei Sekunden mit Wasserstoffbläschen, eine Erscheinung, die überrascht, da die Platte bei kathodischer Behandlung mit kleinen Stromstärken wie auch bei ihrer spontanen Auflösung nur an einigen der Blasenbildung günstigen Stellen Gasung zeigt (Keimwirkung, Spitzenwirkung). Die Gasung einer formierten und kathodisch behandelten Bleiplatte bei Berührung mit Platin bleibt bestehen, wenn sie für mehrere Tage ohne Strom in Schwefelsäure belassen wird. Eine glatte Bleiplatte gibt auch nach tagelanger kathodischer Behandlung bei Berührung oder Kombination mit Platin die Wasserstoffentwicklung nicht, wohl aber dann wieder, wenn sie durch sehr lange kathodische Behandlung sichtlich aufgerauht ist.

Um nun auf die oben erwähnte geringere Angreifbarkeit des formierten und kathodisch vorbehandelten Bleis zurückzukommen, darf man wohl annehmen, dass formiertes und kathodisch längere Zeit vorbehandeltes Blei durch die Aufnahme von Wasserstoff gegen den Angriff der Schwefelsäure geschützt ist, In welcher Form der Wasserstoff im Blei vorliegt, kann hieraus noch nicht geschlossen werden, ebensowenig das Verhalten bei Berührung mit Platin.

Kupfer (Tab.4).

Die Kupferelektrode war aus einer Stange reinsten Rundkupfers, geliefert vom Heddernheimer Kupferwerk, Süddeutsche Kabelwerke G.m.b.H. Frankfurt a.M.-Heddernheim, gedreht. Nach kurzer anodischer Behandlung wurde die Elektrode mit 0,1 Amp. Stromdichte aus einer schwefelsauren Lösung von chemisch reinem Kupfersulfat mit einem porösen Ueberzug von Elektrolytkupfer versehen.

Badzusammensetzung:

10 g $CuSO_4$
100 g H_2O
4 g 2n-H_2SO_4

Einige der schwammigen Niederschläge wurden während der Versuche grob kristallin.

Am Kupfer wird, wie die Tabelle zeigt, bei einer Stromstärke von 10^{-4} Amp. noch die theoretische Wasserstoffmenge entwickelt, bei 10^{-5} Amp. nur noch ca 50% davon und bei 10^{-6} Amp. nach kurzer anfänglicher Gasung überhaupt kein Wasserstoff mehr entwickelt (die anfängliche Ent-

wicklung nach Verkleinern der Stromdichte von 10^{-5} auf 10^{-6} Amp. erklärt sich aus einer Nachentwicklung, wie sie bei späteren Messungen noch deutlicher werden wird).

Tabelle 4.

Wasserstoffentwicklung an Kupfer (elektrolytisch).
Elektrolyt: 2n-H_2SO_4; Elektrodenoberfläche: 1,45 cm^2;
1 cm der Kapillare = 4,93 mm^3.

Nr.	I(Amp.)	Zeit Stdn.	mm Hg	C^o	cm	mm^3 gef.	H_2/Std. theor.	mV
1.	10^{-5}	8,75	758	18,0	3,72	2,95	4,46	-245
2.	"	4 10'	"	"	1,50	1,77	"	"
3.	"	13,0	"	"	5,85	2,22	"	"
4.	"	6,0	"	"	2,80	2,30	"	"
5.	"	7,0	751	17,6	4,00	2,82	"	"
6.	$5 \cdot 10^{-6}$	24,0	737	18,0	3,95	0,81	2,30	-230
7.	"	12 40'	"	19,0	1,40	0,55	"	"
8.	"	18,5	735	"	2,30	0,61	~	"
9.	"	10,5	759	20,0	0,45	0,21	2,25	-215
10.	10^{-6}	18,0	742	"	0,40	0,11	0,46	-210
11.	"	10,0	"	"	0,00	0,00	0,46	-210

Tabelle 5.

Wasserstoffentwicklung an Gold.
Elektrolyt: 2n-H_2SO_4; Elektrodenoberfläche: 1,00^5 cm^2;
1 cm der Kapillare = 4,93 mm^3.

Nr.	I(Amp)	Zeit Stdn.	mm Hg.	C^o	cm	mm^3 gef.	H_2/Std. theor.	mV
1.	10^{-4}	1,0	748	18,0	8,90	43,86	45,32	-250
2.	"	"	"	"	9,25	45,60	"	"
3.	"	"	"	"	9,20	45,30	"	"
4.	10^{-5}	3,0	739	"	1,90	3,12	4,59	-150
5.	"	"	"	"	1,80	2,96	"	"
6.	"	5,0	"	"	3,20	3,15	"	"
7.	"	7,0	733	"	5,75	4,05	4,62	-160
8.	"	5,0	"	"	4,10	4,04	"	"

Gold (Tabelle 5).

Die Elektrode entstammt einem 0,2 mm starken, von der Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt a.M. als chemisch rein gelieferten Goldblech. Die Platte wurde geschmirgelt und kam so zur Untersuchung. Die Abweichungen der entwickelten Gasmengen von den nach dem F a r a d a y schen Gesetz zu erwartenden betragen bei einer Stromstärke von 10^{-5} Amp. 15 bis 30%. Die Menge des zur Messung kommenden Wasserstoffs erwies sich abhängig von der Rührung des Elektrolyten.

Platin (Tabelle 6).

Die Platinkathode war aus einem von H e r a e u s als chemisch rein gelieferten Platinblech von 0,2 mm Dicke geschnitten.

Wie aus der Tabelle 6 hervorgeht, schwanken die entwickelten Wasserstoffmengen in weiten Grenzen, einmal werden ca 75%, das andere Mal ca 60% der nach der Höhe des Stromdurchgangs theoretisch zu erwartenden Menge entwickelt.

Tabelle 6.

Wasserstoffentwicklung an Platin (glatt).
Elektrolyt $\frac{1}{2}$n-H_2SO_4; Elektrodenoberfläche: 1,26 cm^2,
1 cm der Kapillare = 4,93 mm^3.

Nr.	I (Amp.)	Zeit Stdn.	mm Hg	C°	cm	mm^3 H_2/Std. gef.	theor.	mV
1.	$2,4 \cdot 10^{-5}$	5,25	744	20,0	8,90	8,35	11,01	-287
2.	"	1 55'	"	"	2,60	6.69	"	"

Platin, grau platiniert (Tabelle 7).

Die oben untersuchte Platinelektrode wurde in einer 3%igen Lösung von chemisch reiner Platinchlorwasserstoffsäure (von H e r a e u s) mit einem grauen Platinüberzug elektrolytisch versehen. Ein schwarzer Niederschlag, wie er bei Zusatz geringer Mengen eines Bleisalzes zur Platinlösung erzielt wird, konnte trotz aller erdenklichen Mühe, entgegen anderslautenden Mitteilungen in der Literatur, nicht erhalten werden.

Die bei gemessenem Stromdurchgang entwickelten Gasmengen sind durchweg zu klein gegenüber den zu erwartenden. Die Abweichungen sind um so grösser, je kleiner die Stromstärken sind.

Tabelle 7.

Wasserstoffentwicklung an Platin (grau platiniert);
Elektrolyt: 2n-H_2SO_4; Elektrodenoberfläche: 1,26 cm^2
1 cm der Kapillare unten = 11,95 mm^3; oben = 5,88 mm^3.

Nr.	I(Amp.)	Zeit Stdn.	mm Hg	C°	cm	mm^3 gef.	H_2/Std. theor.	mV	Bemerkungen
					unten				
1.	$5 \cdot 10^{-4}$	0,5	747	21,5	7,90	188,8	229,6	-23	Elektrolyt nicht gerührt
2.	"	"	"	"	8,50	203,2	"	"	ohne Rührung, hintereinander gemessen.
3.	"	"	"	"	9,30	222,2	"	"	
4.	"	"	"	"	9,45	225,9	"	-24	
5.	"	"	"	"	9,50	227,0	"	"	
6.	"	"	"	"	7,50	179,3	"	"	alle 5' gerührt
7.	"	"	"	"	7,00	167,3	"	"	"
					oben				
8.	$1,2 \cdot 10^{-5}$	1,0	745	20,5	0,30	1,76	5,51	-3	nicht gerührt
9.	"	2,5	"	"	0,72	1,69	"	"	" "
10.	"	1,0	"	"	0,33	1,94	"	"	" "
11.	$2,35 \cdot 10^{-5}$	3,0	750	"	2,50	4,90	10,71	-4,5	" "
12.	"	1,0	"	"	0,62	3.65	"	"	" "
13.	"	1,0	"	"	0,48	2,82	"	"	alle 15' "
14.	"	1,5	"	"	1,00	3.92	"	"	nicht gerührt

Platinlamellen, auf Glas aufgebrannt (Tabelle 8).

Um von vornherein den Verdacht zu widerlegen, dass die Metalle selbst nennenswerte Wasserstoffmengen aufnähmen, ein Verdacht, der durch das Verhalten des kathodisch behandelten formierten Bleis bei der Berührung mit Platin und durch den noch zu besprechenden zeitlichen Potentialanstieg aller untersuchten Metallkathoden (ausser Quecksilber) bei gleichbleibender Stromdichte nahegelegt wird, wurde die Wasserstoffentwicklung an dünnen Platinlamellen in gleicher Weise wie an den genannten kompakten Metallen untersucht.

Tabelle 8.

Wasserstoffentwicklung an den auf Glas aufgebrannten Platinlamellen.

Elektrolyt: 2n-H_2SO_4; Elektrodenoberfläche: 1,31 cm^2.
Dicke der Platinschicht Nr.1-4: etwa $5 \cdot 10^{-6}$ cm.
Nr. 5 umd 6: etwa $5 \cdot 10^{-7}$ cm.
1 cm der Kapillare = 4,93 mm^3.

Nr.	I(Amp.)	Zeit Stdn.	mm Hg	C°	cm	mm^3 H_2/Std. gef.	theor.	mV
1.	$2,4 \cdot 10^{-5}$	6,25	752	25,0	13,95	11,00	11,08	-25
2.	"	3,0	"	"	6,10	10,02	"	-36
3.	"	5,0	754	26,0	8,70	8,58	11,09	-91
4.	"	2.5'	"	"	3,80	8,99	"	-98
5.	"	5,0	744	21,0	8,65	8,53	11,05	-155
6.	"	2,0	"	"	2.60	6,56	"	"

Die als Platinlamellen bezeichneten Elektroden wurden nach der Angabe von O s t w a l d - D r u c k e r (24) auf durchlochte Glasplatten gebrannt. Als Stromzuleitung diente ein Platindraht, der in die Unterseite der Glasplatte halb eingelassen und mit Glasknöpfen befestigt war. Aber auch an den Platinlamellen wurden trotz ihrer geringen Schichtdicken bei den untersuchten Stromstärken nicht die dem Stromdurchgang entsprechenden Wasserstoffmengen entwickelt. Die Abweichungen vom F a r a d a y schen Gesetz werden bei längerer kathodischer Behandlung immer grösser, was deutlich beweist, dass die

Aufnahmefähigkeit des Platins an Wasserstoff für den Fehlbetrag der entwickelten Wasserstoffmengen nicht mit in Rechnung gezogen zu werden braucht. Die Dicke der Platinlamellen ist aus der Tabelle zu ersehen.

Quecksilber (Tabelle 9).

Das Metall wurde mehrere Male ausgiebig mit Salpetersäure geschüttelt, mit Benzol, dann mit Alkohol und zuletzt mit Wasser gewaschen und dreimal destilliert. Beim Aufbewahren in einer Flasche aus gewöhnlichem Glas setzt das so gereinigte Quecksilber an der Flaschenwand einen schwarzen Rand ab, nicht dagegen in einer solchen aus Jenaer Glas.

Die Abweichungen der bei den angegebenen Stromstärken entwickelten Wasserstoffmengen von den nach dem F a r a d a y schen Gesetz zu erwartenden zeigt Tabelle 9 (in Abhängigkeit von der Rührung des Elektrolyten). Der Fehlbetrag an Wasserstoff erreicht an Quecksilberelektroden schon bei einer Stromstärke von 10^{-4} Amp. besonders hohe Werte. Die Rührung des Elektrolyten ist bei keinem anderen Metall von so maßgebendem Einfluss auf die Menge des gemessenen Wasserstoffs. Beides geht eindeutig aus der Tabelle hervor, sodass auf eine Beschreibung verzichtet werden kann.

Recht interessant ist das äussere Bild der Wasserstoffentwicklung. Ich habe nie beobachtet, dass sich Wasserstoffblasen auf dem Quecksilbermeniskus bilden, auch nicht bei Untersuchung grösserer Kathoden. Die Blasen entstehen in dem durch die Kapillardepression des Quecksilbers gebildeten Winkel zwischen Gefässwand und Kathode und gleiten dann auf den Quecksilbermeniskus. Auf diesem bilden sich zwei einander gegenüberliegende Sammelblasen aus, die eine durch den Stromeintritt bedingte Stellung einnehmen. Die auf dem Quecksilbermeniskus weiter ankommenden Bläschen streben der nächsten dieser Sammelblasen zu, indem sie ruhig in diese übergehen.- Ein ganz anderes Bild entsteht, wenn man das Quecksilber für einen Augenblick in das Vorratsgefäss zurücktreten lässt. Die Folge ist, dass nach dem Wiederauffüllen des Hafens mit dem Metall sich zwischen den Glaswänden des Hafens sowie des Ableitungsröhrchens und dem Quecksilber eine kapillare Elektrolytschicht gebildet hat. In dieser Schicht zwischen Glaswand und Quecksilber entstehen nun selbst bis zu einigen Zentimetern unterhalb der Quecksilberoberfläche die Wasserstoffbläschen. Sie treiben auf den Quecksilbermeniskus, streben den Sammelblasen zu, werden, sobald sie in ihre Nähe kommen, oft zurückgestossen, vereinigen sich dann aber mit ihnen, indem sie die in der Nähe befindlichen kleinen Bläschen

Tabelle 9.

Wasserstoffentwicklung an Quecksilber.
Elektrolyt: 2n-H_2SO_4; Elektrodenoberfläche: 1,30 cm^2;
1 cm der Kapillare unten = 11,95 mm^3; oben=5,88 mm^3

Nr.	I (Amp.)	Zeit Stdn.	mm Hg	C°	cm	mm^3 H_2/Std. gef.	theor.	mV	Bemerkungen
					unten				
1.	10^{-4}	3,25	750	18,0	8,25	30,3	45,2	-820	nicht gerührt
2.	"	2,50	"	"	3,45	16,5	"	"	alle 10' "
3.	"	2,0	"	"	3,40	20,3	"	"	nicht gerührt
4.	"	1,0	"	"	3,50	41,8	"	bis-900	Hg-Oberfl.mehrfach erneuert ohne dabei Elektrolyt zu rühren
5	"	15'	"	"	2,90	32,0	"	"	wie bei 4, jedoch Elektrolyt gerührt
6.	"	3,5	"	"	8,69	29,7	"	-810	nicht gerührt
7.	"	2 45'	"	"	4,65	20,2	"	"	mehrfach gerührt
8.	"	1,0	747	22,0	2,35	28,1	46,0	-880	" "
9.	"	"	"	"	3,65	43,62	"	"	nicht gerührt
					oben				
10.	10^{-5}	2,5	737	19,0	1,45	3,41	4,61	-660	" "
11.	"	2,0	738	"	1,30	3,82	"	"	" "
12.	10^{-6}	13,5	736	19,5	0,56	0,24	0,46	-490	" "
13.	"	8,2	735	"	0,35	0,25	"	"	" "
14.	$5 \cdot 10^{-7}$	12,0	730	"	0,15	0,07	0,23	-460	" "
15.	"	13,5	"	"	0,16	0,07	"	"	" "

zurückstossen. - Die nächstliegende Erklärung für dieses Verhalten dürfte eine gleichnamige elektrische Ladung der Gasbläschen infolge der Reibung sein, die sie beim Hochperlen durch die kapillare Elektrolytschicht erfahren. - Die Potentiale liegen bei dem letztgenannten Verhalten der Blasen bei um 0,100 bis 0,150 Volt negativeren Werten.

Es sollen nun noch einmal die Ergebnisse in bezug auf die elektrolytische Wasserstoffentwicklung bei kleinen Stromstärken zusammengefasst werden. An allen untersuchten Kathoden werden von einer Stromstärke von 10^{-5} Amp. an abwärts nicht die dem F a r a d a y schen Gesetz entsprechenden Mengen Wasserstoff entwickelt. Die Abweichungen sind um so grösser, bei je kleineren Stromstärken untersucht wurde. Der Sauerstoffgehalt des Wasserstoffs und damit des Elektrolyten ist nach quantitativer Untersuchung so gering, dass er, wie eine einfache Ueberschlagsrechnung zeigt, keine merklichen Fehlbeträge der entwickelten Gasmengen selbst bei den kleinsten untersuchten Stromstärken ausmachen kann. Die Aufnahmefähigkeit eines Metalls für Wasserstoff kann nach den Erfahrungen an Platinlamellen nicht für die Abweichungen vom F a r a d a y schen Gesetz verantwortlich gemacht werden. - Worin liegt nun die Ursache des auftretenden Reststromes? Einen Hinweis für die Beantwortung der Frage lieferte der an mehreren Metallen beobachtete Einfluss der Konvektion im Elektrolyten, der schon darauf hinweist, dass der Wasserstoff wahrscheinlich durch Diffusion in den Elektrolyten ausserhalb des Auffangtrichters verloren geht. Wasserstoffbläschen, die bei konstanter Temperatur auch nach dem Abschütteln sich immer wieder in der Nähe der Kathode an den Glaswänden des Hafens ausbilden, sprechen für eine Uebersättigung des Elektrolyten mit Wasserstoff in der Nähe der Elektrode, sodass das für die Diffusion notwendige Konzentrationsgefälle ebenfalls besteht.

Beobachtungen an Quecksilber bestärkten diese Vermutung. Man konnte des öfteren feststellen, dass winzige Wasserstoffbläschen sich nicht auf der Elektrode bildeten, sondern in einiger Entfernung von ihr im Elektrolyten oder an der Glaswand des Messtrichters. - Die Untersuchung einer grösseren Quecksilberkathode bei höheren Stromdichten zeigte eine deutliche Uebersättigung des Elektrolyten mit Wasserstoff. Noch eine Stunde nach Unterbrechung des Stromes bildeten sich im Elektrolyten an geeigneten Stellen der Glaswand oder an zufällig im Elektrolyten schwimmenden Fremdkörpern Wasserstoffbläschen.

Nachdem nun erkannt worden war, dass die Wasserstoffverluste wahrscheinlich ihren Grund in einer Fortdiffusion des Wasserstoffs hatten, wurde das Vorratsgefäss so umgestaltet, dass der fortdiffundierende Wasserstoff nicht mehr in den Gasraum entweichen und sich so

der Messung entziehen konnte, sondern in jedem Falle der Messkapillare zugeführt werden musste mochte er sich nun an der Elektrode oder an den Glaswänden bilden. Die verbesserte Vorrichtung zur Bestimmung der elektrolytisch entwickelten Wasserstoffmengen zeigt Fig. 4.

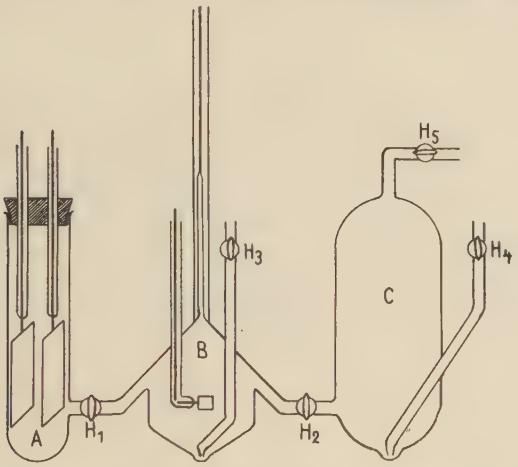


Fig.4. Verbesserte Vorrichtung zur Bestimmung elektrolytisch entwickelter Wasserstoffmengen.

A ist das Anoden-, B das Kathodem- und C ein Vorratsgefäss für den Elektrolyten. H_3 und H_4 sind Wasserstoffeinleitungsrohre, H_5 ein Wasserstoffableitungsrohr. Die Platinkathode in B wird bei der Untersuchung der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung an Platin (unvorbehandelt) als glattes Blech benutzt, bei der Untersuchung von anderen Metallen jeweils elektrolytisch mit diesen überzogen. - Bei der Untersuchung des Quecksilbers fehlte sie; statt ihrer war am Boden des Kathodengefässes ein 4 mm weites Glasröhrchen zur Aufnahme des Quecksilbers angeschmolzen. Ein durch die Glaswand geführter Platindraht diente als Stromzuleitung. Während der Elektrolyse waren die Hähne H_1, H_2 und H_3 geschlossen. Das Wasserstoffzuleitungsrohr H_3 war bis zum Hahne mit Elektrolyt gefüllt.

Die in dieser Anordnung erzielten Ergebnisse bei der Untersuchung der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung zeigen die Tabellen 10 bis 13.

Tabelle 10 und 11 zeigen die beim Stromdurchgang an einer Platin- und Quecksilberkathode entwickelten Wasserstoffmengen im Vergleich mit den nach dem F a r a d a y schen Gesetz zu erwartenden. Bis zu den tiefsten untersuchten Stromstärken (Platin 10^{-6} Amp., Quecksilber

$5 \cdot 10^{-7}$ Amp.) entsprechen die entwickelten Wasserstoffmengen den berechneten. Die noch vorhandenen Abweichungen erklären sich aus der Ungenauigkeit der Gasmessung in der Kapillare und aus nicht zu vermeidenden geringen Temperaturschwankungen während der Untersuchung.- Diese Fehlerquellen gehen bei den folgenden Gasmengenmessungen an Blei und Kupfer ebenfalls mit ein. -

Tabelle 10.

Wasserstoffentwicklung an Platin, glatt; Apparatur Fig.4.
Elektrolyt: 2n-H_2SO_4; Elektrodenoberfläche: 1,00 cm^2;
1 cm der Kapillare unten = 11,62 mm^3; oben = 3,043 mm^3.
t = 20,8 C°; p = 747 mm Hg.

Nr.	I (Amp.)	Zeit Stdn.	Gassäule in cm unten	oben	mm^3 H_2/Std. gef.	theor.
1.	10^{-5}	2,0	-	2,98	4,53	4,58
2.	10^{-6}	7,0		1,15	0,499	0,458
3.	10^{-6}	7,0	-	1,13	0,491	0,458

Tabelle 11.

Wasserstoffentwicklung an Quecksilber; Apparatur Fig.4.
Elektrolyt: 2n-H_2SO_4; Elektrodenoberfläche: 0,20 cm^2;
1 cm der Kapillare unten = 9,223 mm^3; oben = 3,043 mm^3.
t = 15,5 C°; p = 750 mm Hg.

Nr.	I (Amp.)	Zeit Stdn.	Gassäule in cm unten	oben	mm^3 H_2/Std. unten	oben	theor
1.	10^{-4}	0,5	2,55	-	47,06	-	44,81
2.	"	0,5	2,55	-	47,06	-	44,81
3.	"	0,25	-	3,70	-	45,04	44,81
4.	10^{-5}	2,0	1,02	2,90	4,70	4,41	4,48
5.	"	2,0	1,00	2,85	4,61	4,34	4,48
6.	10^{-6}	17,0	0,80	2,42	0,43	0,43	0,45
7.	$5 \cdot 10^{-7}$	20,0	-	1,40	-	0,21	0,22

An Blei (Tab.12) ist bis zu einer Stromstärke von 10^{-5} Amp. das F a r a d a y sche Gesetz erfüllt, bei 10^{-6} Amp. tritt die schon besprochene Mehrentwicklung an Wasserstoff infolge spontaner Auflösung des Bleis ein (s.S.22). Die gegebenenfalls von den Metallen selbst aufgenommenen Wasserstoffmengen sind sehr gering.

Tabelle 12.

Wasserstoffentwicklung an Blei, aufgerauht; Apparatur Fig.4. Elektrolyt: 2n-H_2SO_4; Elektrodenoberfläche: 1,00 cm^2; 1 cm der Kapillare unten = 11,62 mm^3; oben = 3,043 mm^3. t = 20,0 C°; p = 761 mm Hg.

Nr.	I(Amp.)	Zeit Stdn.	Gassäule in cm unten	Gassäule in cm oben	mm^3 H_2/Std. gef.	mm^3 H_2/Std. theor.
1.	10^{-4}	0,5	1,92	-	44,60	44,85
2.	"	0,5	1,95	-	45,30	"
3.	10^{-5}	1,0	-	1,45	4,41	4,485
4.	"	1,0	-	1,45	4,41	"
5.	"	2,0	-	2,93	4,46	"
6.	10^{-6}	3,0	-	2,35	2,38	0,45
7.	"	1,5	-	0,95	1,93	"
8.	"	3,0	-	2,60	2,64	"
9.	"	4,25	-	3,68	2,64	"

Kupfer vermag dagegen recht grosse Mengen Wasserstoff aufzunehmen, wenn man diesen an ihm elektrolytisch entwickelt. Bei den untersuchten Stromstärken verläuft die Absättigung einer Kupferkathode mit Wasserstoff recht langsam (Tab.13). Trotz achttägiger Belastung der Elektrode mit wechselnden Stromstärken (unter 10^{-4}Amp.) werden bei 10^{-4} Amp. nur 55 % der theoretisch zu erwartenden Wasserstoffmenge abgeschieden. Bei weiterem tagelangen Stromdurchgang sättigt sich die Elektrode mit dem Gas, und es ist nun das F a r a d a y sche Gesetz erfüllt. Vermindert man die Stromstärke, so tritt zunächst eine Mehrentwicklung (Nachentwicklung) an Wasserstoff auf, die langsam zurückgeht, bis wieder die dem Stromdurchgang äquivalente Menge Wasserstoff abgeschieden wird. - Das Aufnahmevermögen des Kupfers für Wasserstoff ist demnach von der Belastung der Elektrode mit grösseren oder kleineren Stromdichten abhängig. - Bei Unterbrechung des Stromes zeigt die Kathode eine für mehrere Tage anhaltende Nachentwicklung, deren exakte Messung noch nicht ausgeführt werden konnte.

Tabelle 13. (App. Fig.4).

Wasserstoffentwicklung an Kupfer, elektrolytisch.
Elektrolyt: 2n-H_2SO_4; Elektrodenoberfläche: 1,00 cm^2;
1 cm der Kapillare unten = 11,62 mm^3; oben = 3,043 mm^3.

Nr.	I(Amp.)	Zeit Stdn.	mm Hg	C°	cm	mm^3H_2/Std. gef.	mm^3H_2/Std. theor.	Tag
					unten			
1.	10^{-4}	0,5	745	20,0	1,12	26,03	45,68	2.II.
2.	"	"	"	"	1,15	26,73	"	"
3.	"	"	"	"	1,175	27,31	"	"
4.	"	"	750	18,0	1,85	42,99	45,21	9.II.
5.	"	"	"	"	1,35	31,37	"	"
6.	"	"	"	"	1,75	40,67	"	"
7.	"	35'	"	"	2,20	43,82	"	"
8.	"	0,5	740	16,0	1,90	44,16	45,41	16.II.
9.	"	"	"	"	1,95	45,32	"	"
					oben			
10.	10^{-5}	1,0	750	20,0	2,10	6,39	4,56	"
11.	"	"	"	"	1,80	5,48	"	"
12.	"	"	"	"	1,80	5,48	"	"
13.	"	2,0	"	"	3,80	5,78	"	"
14.	"	1,0	"	21,0	1,35	4,11	"	18.II.
15.	"	"	"	"	1,35	4,11	"	"
16.	"	"	755	20,0	1,42	4,32	4,45	19.II.
17.	10^{-6}	3,0	760	20,5	0,70	0,71	0,45	20.II.
18.	"	3,0	"	"	0,55	0,56	"	21.II.
19.	"	4,0	740	"	0,70	0,53	0,46	25.II.
20.	"	3,0	745	19,5	0,50	0,51	"	26.II.
21.	"	16,0	"	"	2,55	0,49	"	27.II.
22.	"	4,75	"	"	0,65	0,42	"	28,II.
23.	"	3,5	"	"	0,50	0,43	"	"
24.	"	4,0	"	"	0,55	0,42	"	"

3. Auswertung der experimentellen Ergebnisse.

Aus den letztgenannten Messungen geht eindeutig hervor, dass das F a r a d a y - sche Gesetz an den untersuchten Metallen bis zu den tiefsten untersuchten Stromstärken erfüllt ist. Die in der Fig.1 zunächst gefundenen Abweichungen finden ihre Erklärung durch den Verlust an Wasserstoff infolge seiner Diffusion entlang einem Konzentrationsgefälle in den Elektrolyten ausserhalb der Messvorrichtung. Es können jedoch auch recht beträchtliche Wasserstoffmengen vom Kathodenmetall aufgenommen werden, wie die Untersuchung an einer Kupferelektrode lehrt. Nach Absättigung des Elektrodenmetalls ist aber auch an einer Kupferkathode das F a r a d a y sche Gesetz erfüllt. D i e E r g e b n i s s e d e r v o r l i e g e n d e n U n t e r s u c h u n g b e w e i s e n d e m n a c h e i n d e u t i g , d a s s e s e i n e M i n d e s t ü b e r s p a n n u n g i m S i n n e e i n e s k o n s t a n t e n A b s c h e i d u n g s p o t e n t i a l s f ü r W a s s e r s t o f f n i c h t g i b t . Die früher gefundenen Mindestüberspannungen sind durch Reststromphänomene bedingt, die weitgehend auf der Diffusion von Wasserstoff in den Elektrolyten beruhen.

IV.

Die Ueberspannung in Abhängigkeit von Stromdichte und Zeit.

1. Besprechung früherer Arbeiten.

Die Abhängigkeit der Ueberspannung von der Stromdichte ergab sich, wie schon abgeleitet (s.S. 5) zu

$$\varepsilon = a + b \cdot \log D,$$

d.h. als eine rein logarithmische Funktion der Stromdichte. Sie war von T a f e l (26) selbst nach der direkten Methode der Polarisationsmessung ohne Stromunterbrechung an einigen Metallen bei Stromdichten von $4 \cdot 10^{-3}$ Amp./cm^2, von K n o b e l , C a p l a n und E i s e m a n n (14) bei Stromdichten von 10^{-4} Amp./cm^2 bis 1,5 Amp./cm^2 untersucht worden. Es konnten in den beiden Arbeiten Stromdichte-Spannungs-Kurven gemessen werden, die im wesentlichen logarithmischen Charakter hatten. - In allen Fällen wurde die Konstante b der T a f e l schen Gleichung (s.S. 5) jedoch sehr viel grösser und überdies von Metall zu Metall wechselnd gefunden. T a f e l selbst nimmt zur Erklärung dieser Abweichungen an, dass die katalytische Wirksamkeit des Metalles auf die Molisierung des atomaren Wasserstoffs einen mit der Stromdichte wechselnden Wert besässe und die Geschwindigkeitskonstante k der Molisierungsreaktion in

$$-\frac{dc_H}{dt} = k \cdot c_H^2 ,$$

durch

$$k = \frac{k_0}{\left(\frac{I}{q}\right)^x}$$

zu ersetzen sei, sodass die alte T a f e l sche Formel überginge in

$$\varepsilon = a_1 + a_2 \cdot \log \frac{F k_0}{\left(\frac{I}{q}\right)^x} + b \cdot \log \frac{I}{q}$$

W e s t r i p (31) dagegen versucht, die Inkonstanz von b bei verschiedenem Elektrodenmaterial und die Abweichung jenes Zahlenwertes von der Theorie durch eine von der Stromdichte abhängende, mehr oder minder grosse

Abschirmung der Elektrode durch Wasserstoffblasen zu erklären, zufolge deren die wahre Stromdichte als Exponentialfunktion der scheinbaren, aus Oberfläche und Stromstärke sich ergebenden, anzusetzen ist. Nach ihm wäre

$$\varepsilon = a + b \cdot \log\left(\frac{I}{q}\right)^{1+x}$$

Zeitliche, zum Teil unkontrollierbare Potentialänderungen erschwerten die Prüfung der Stromdichteabhängigkeit.

N e w b e r y (21) benutzt zur Messung der Ueberspannung eine Kommutatormethode und glaubt, auf diesem Wege, den von ihm mit H a b e r angenommenen Spannungsabfall in der schlecht leitenden Wasserstoffschicht auf der Elektrode ausschliessen zu können. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist jedoch, dass kein merkliches Absinken der Ueberspannung während der Stromöffnungsperiode stattfindet. Da diese Voraussetzung bei den Messungen N e w b e r y's nicht erfüllt ist, stellen die von ihm bei verschiedenen Stromdichten gemessenen Ueberspannungen, die bis zu mittleren Stromdichten (0,05 Amp./cm^2) konstant bleiben, mit wachsender Stromdichte dann aber sogar abfallen, Mittelwerte über die ganze Oeffnungsperiode dar.

G l a s s t o n e (11), welcher nach einer von ihm verbesserten Kommutatormethode arbeitet, findet im Prinzip das gleiche Verhalten wie T a f e l und K n o b e l . Die von ihm modifizierte T a f e l sche Gleichung

$$\varepsilon = a + b \cdot \log(D_I - c) ,$$

worin c eine vom Metall abhängige Konstante darstellt, wird an einigen Metallen dem experimentellen Befund besser gerecht.

Untersuchungen bei höheren Stromdichten lassen K n o b e l (14) zu dem Schluss kommen, dass die Ueberspannungen des Wasserstoffs an den verschiedenen Metallkathoden mit steigender Stromdichte einem gemeinsamen Endwert zustreben.

Wie sich die Abhängigkeit der Ueberspannungen von der Stromdichte bei tieferen Werten als 10^{-4}Amp./cm^2 verhält, ist bisher nicht geprüft worden. Ich unternahm es daher, von 10^{-4}Amp./cm^2 ab, die Stromdichte-Spannungs-Kurven zu bestimmen. Die Ueberspannung wurde bei geschlossenem Beladungskreis gemessen, nachdem B a a r s (1) gezeigt hatte, dass bei derartigen Stromdichten an sich mögliche Uebergangswiderstände die Ueberspannung nicht merklich mitbedingen. Die Aufnahme der Stromspannungskurven gestaltete sich zunächst sehr schwierig. Nicht nur die zeitlichen Veränderungen der Ueberspannung an den untersuchten Metallen hinderten daran, bei gleicher Stromdichte reproduzierbare Werte zu erzielen, sondern es traten unvorhergesehene und unkontrollierbare

Veränderungen im Potential auf, die beim Quecksilber am ausgeprägtesten waren und hier selbst bei einer Stromdichte von 10^{-5}Amp./cm^2 in einem Falle bis 0,9 V. betrugen. Auch in der Literatur sind ähnliche Beobachtungen niedergelegt. So findet N e w b e r y (21) an glattem Platin bei einer Stromdichte von 0,06 Amp./cm^2 einen Potentialanstieg, der selbst nach 24 Stunden noch nicht sein Ende erreicht hat.

Anders verhalten sich nach F o e r s t e r(9) platiniertes Platin, aufgerauhtes Blei und Quecksilber, an denen die Potentialeinstellung schnell und sicher erfolgen soll; dagegen findet F o e r s t e r an Kadmium, glattem Kupfer, Zinn und Nickel einen zeitlichen Anstieg, der zu einem Potentialmaximum führt. Die Ueberspannung ist damit jedoch nicht konstant geworden, es folgt jetzt ein ständiger langsamer Potentialrückgang (bei Kupfer und poliertem Blei unter sichtlich wahrnehmbarer Aufrauhung der Elektrodenoberfläche).

2. Eigene Untersuchungen.

a) Abhängigkeit der Ueberspannung von der Dauer der Elektrolyse(bei konstant gehaltener Stromdichte).

Meine Beobachtungen sind zum Teil anderer Art. Das Verhalten des Potentials an Quecksilber habe ich schon in dem Abschnitt über Gasmengenmessung (s.S.28) mitbehandelt. Zu sagen wäre noch, dass ein ausgesprochener zeitlicher Potentialanstieg, wie ihn alle anderen Metalle zeigen, nie beobachtet wird.- In einem Elektrolyten, der nicht durch Auskochen von den letzten Sauerstoffspuren befreit ist, stellt sich zwar das Potential bei Stromdichten unter 10^{-5}Amp./cm^2 nicht schnell ein, sondern es dauert einige Zeit, bis es den negativsten Wert erreicht hat. Dieser Anstieg beruht jedoch auf der Aufzehrung von Sauerstoffspuren in der Nähe der Elektrode und darf nicht dem an festen Metallkathoden beobachteten Potentialanstieg gleichgesetzt werden. Die Potentiale unterliegen am Quecksilber plötzlichen grossen Veränderungen, deren Zusammenhang mit der Art der Blasenbildung schon beschrieben wurde (s.S.28). Auch ist das Potential empfindlich gegen Erschütterung des Quecksilbers. Es fällt dabei gewöhnlich zu positiveren Werten ab, während das Umgekehrte nur selten eintritt.

Die zeitliche Abhängigkeit der Ueberspannung bei verschiedenen Stromdichten an den untersuchten festen Metallkathoden zeigen die folgenden Kurvenbilder. Aufgenommen wurden sie in der in Fig.1 dargestellten Apparatur.

Fig.5 zeigt das Verhalten des "formierten" Bleis (s.S.15). Im Gegensatz zu den Beobachtungen F o e r s t e r s dauert der zeitliche Anstieg des Potentials bei einer Stromdichte von $4 \cdot 10^{-4}$Amp./cm^2 selbst nach 10 Tagen Beobachtung noch an. Bei Verminderung der Stromdichte wird zwar des öfteren für einige Minuten ein zeitlicher Rückgang des Potentials beobachtet, der aber dann wieder in einen Anstieg übergeht.

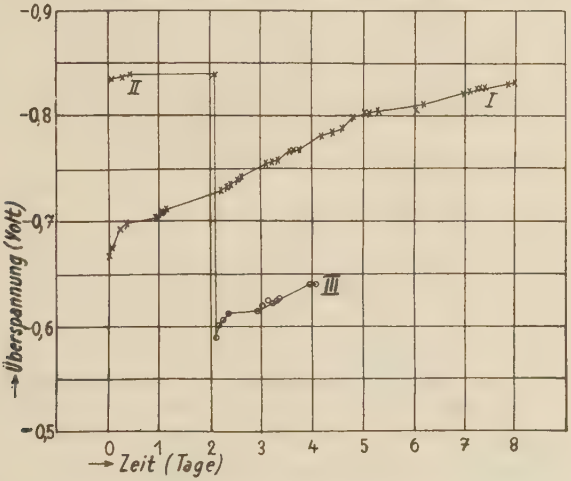


Fig.5. Zeitlicher Anstieg der Ueberspannung an Blei (formiert); App. Fig.1.
I und II: $I/q = 4 \cdot 10^{-4}$Amp./cm^2
III: $I/q = 4 \cdot 10^{-5}$Amp./cm^2.

Fig.6 zeigt die zeitliche Veränderung des Potentials an glattem Blei bei einer Stromdichte von 10^{-3}Amp./cm^2 und 10^{-4}Amp./cm^2. Die Kurven wurden in einer noch zu beschreibenden Apparatur (Fig.11; s.S.48) aufgenommen, die gestattet, den Elektrolyten im Kathodengefäss durch Auskochen vollkommen von Sauerstoffspuren zu befreien. Auch hier steigt das Potential bei Belastung mit 10^{-4}Amp./cm^2 an, ein sicheres Zeichen, dass der Anstieg nicht durch eine Aufzehrung von geringen Spuren Sauerstoff hervorgerufen wird. Dagegen wird bei Belastung mit 10^{-3} Amp./cm^2 ein zeitlicher Potential-

abfall beobachtet, welcher der Aufrauhung der glatten Bleielektrode zugeschrieben werden muss; andere Versuche erwiesen, dass das Potential bei längerer Elektrolysendauer wieder ansteigt.

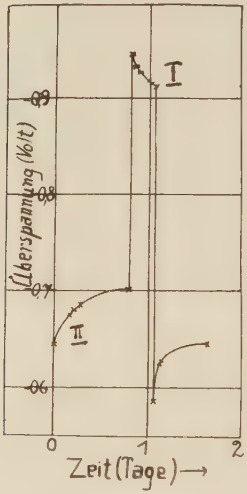


Fig.6. Zeitliche Veränderung der Ueberspannung an Blei, glatt (App. Fig.1).

Kurve I: $I/q = 10^{-3}$ Amp./cm^2;
Kurve II: $I/q = 10^{-4}$ Amp./cm^2.

Man könnte zunächst erwarten, dass der zeitliche Anstieg der Ueberspannung dadurch bedingt sei, dass auf der Elektrode haftende Wasserstoffbläschen die wirksame Oberfläche verkleinern, was mit einer Erhöhung der Stromdichte gleichbedeutend wäre. Da aber ein Entfernen der Bläschen von der Elektrode ohne Einfluss auf das Potential ist, kann durch zunehmende Blasenbedeckung der Anstieg der Ueberspannung nicht gedeutet werden.

Fig. 7 und 8 zeigen die zeitlichen Veränderungen der Ueberspannung an glattem Gold und glattem Kupfer. Beim Gold ist der anfängliche Abfall des Potentials bei 10^{-4}Amp./cm^2 bemerkenswert. Auch an anderen Metallen wurde hin und wieder eine ähnliche Erscheinung beobachtet.

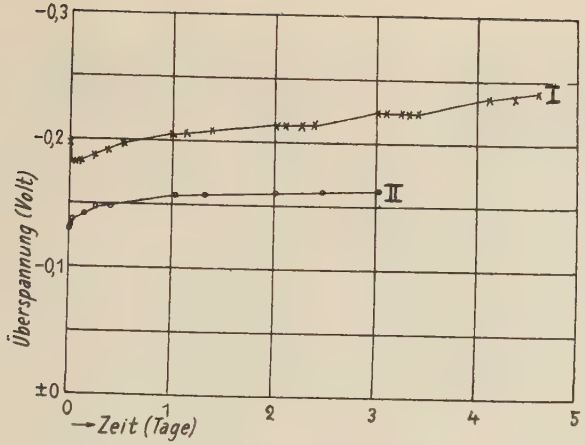


Fig.7. Zeitlicher Anstieg der Ueberspannung an Gold;
I: $I/q = 10^{-4}$ Amp./cm^2;
II: $I/q = 10^{-5}$ Amp./cm^2. (App. Fig.1)

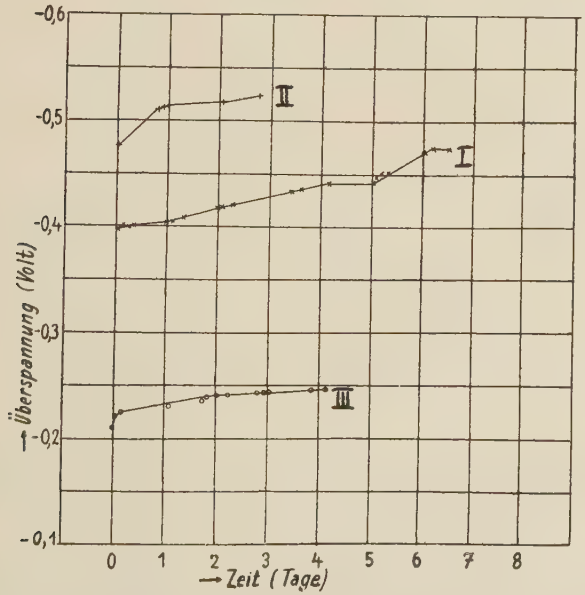


Fig.8. Zeitlicher Anstieg der Ueberspannung an Kupfer,
I: App.Fig.1; q = 1,447 cm^2; I = 10^{-3} Amp.
II: " " 11; q = 1,00 cm^2; I = 10^{-3} Amp.
III: " " 1; q = 1,447 cm^2; I = 10^{-5} Amp.

Die Kupferkurven Fig.8 I und II zeigen sehr deutlich die Abhängigkeit der Ueberspannung von der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode. Kurve I wurde an einer geschmirgelten, Kurve II an einer glatten Kupferplatte aufgenommen, letztere wieder in Apparatur Fig.11. Der auch hier gefundene Anstieg beweist, dass nicht Spuren von Sauerstoff für ihn verantwortlich gemacht werden können (s.S.39).

Fig.9 zeigt die zeitliche Veränderung der Ueberspannung für verschiedene Stromdichten an Platinkathoden, Kurve I für glattes kompaktes Platin. Der zeitliche Anstieg ist hier stark ausgeprägt, besonders bei Beginn der Elektrolyse.- Kurve IV zeigt das Verhalten von grau platiniertem Platin. Der zeitliche Anstieg ist sehr gering, aber deutlich zu erkennen.- Kurve II und III veranschaulichen den zeitlichen Anstieg an jenen Platinlamellen (s.S.27), die gleichzeitig in bezug auf Gasentwicklung untersucht worden waren.

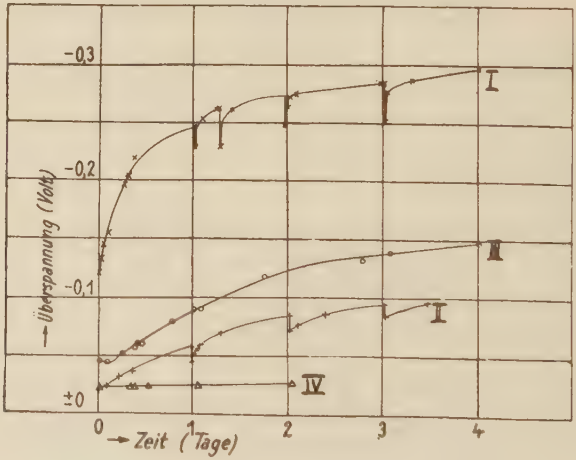


Fig.9. Zeitliche Aenderung der Ueberspannung an Platin.

Es lag nahe anzunehmen, dass der zeitliche Anstieg durch Wasserstoffabsorption in der Elektrode hervorgerufen würde. In diesem Falle konnte vermutet werden, dass die Dauer des Anstiegs abhängig sei von der Aufnahmefähigkeit der Elektrode für Wasserstoff. Bei sehr dünnen Elektroden bestand die Aussicht, den Sättigungszustand und damit ein konstantes Potential

verhältnismässig schnell zu erreichen. - Für diese Annahme sprach das Verhalten einer formierten und kathodisch vorbehandelten Bleielektrode, die bei Berühren mit Platin Wasserstoffbläschen entwickelte und nach Befreiung von diesen ein positiveres Potential zeigte, das bei erneuter Belastung der Elektrode verhältnismässig langsam wieder anstieg. Auch die starke Wasserstoffaufnahme von Kupfer bei kathodischer Polarisation und der langsame Abfall des Potentials bei Stromöffnung, der augenscheinlich mit der Nachentwicklung zusammenhing, sowie die Tatsache, dass an Quecksilber kein zeitlicher Anstieg gefunden wurde, schienen die oben gemachte Annahme zu erhärten. - Aber selbst ein nur $5 \cdot 10^{-7}$cm dicker Platinspiegel zeigt einen zeitlichen Anstieg, der sich von dem des kompakten glatten Platins nur während des ersten Tages unterscheidet.

Auffallend dürfte auf den ersten Blick nur das recht tief liegende Anfangspotential der Platinlamellen sein, da diese bekanntlich bei oberflächlicher Betrachtung spiegelblank erscheinen. Man sollte deshalb nach allgemeiner Erfahrung eine hohe Ueberspannung erwarten. Doch zeigt die mikroskopische Betrachtung eines solchen Spiegels, dass seine Oberfläche sehr rauh und zerklüftet ist, sodass damit die geringen, dem platinierten Platin entsprechenden Anfangsüberspannungen erklärt sein dürften.

Der auch an den sehr dünnen Platinlamellen gefundene Potentialanstieg hatte gezeigt, dass das Innere der Elektrode keinen merkbaren Einfluss auf den zeitlichen Potentialanstieg ausübt. - Ebenso kann eine Veränderung der Elektrodenoberfläche, soweit sie in einer Aufrauhung oder Sinterung infolge der Wasserstoffentwicklung besteht, nur von untergeordneter Bedeutung sein, wie der zeitliche Anstieg an glattem Kupfer, Gold oder Platin und an formiertem Blei zeigt.

Sieht man als Grund der Ueberspannung die Anstauung von Reaktionsprodukten auf der Elektrodenoberfläche an, die von der katalytischen Fähigkeit der Metalle abhängig ist, so erscheint als nächstliegender Grund für den zeitlichen Potentialanstieg, daß irgendwie, sei es durch Hydridbildung oder sonstige Veränderung der Elektrodenoberfläche durch die Elektrolyse, die katalytische Fähigkeit des Metalls verringert wird. - Das ganze Verhalten des Potentials einer solchen Platte lässt auch darauf schliessen, dass die katalytische Fähigkeit nicht gleichmässig über die Platte verteilt ist, sondern dass einzelne konkrete Punkte besonders damit begabt sind. Dafür spricht, dass das Potential (besonders am Platin) zu Beginn der Elektrolyse unbeeinflusst ist von sich ablösenden Wasserstoffbläschen, da genügend solcher aktiven Stellen vorliegen. Bei längerer kathodischer Belastung

fallen jedoch nach der gegebenen Vorstellung immer mehr dieser konkreten aktiven Stellen auf der Oberfläche der Elektrode durch Hydridbildung usw. aus, wie es der zeitliche Anstieg des Potentials einer solchen Platte zeigt. Die, von den auf der Elektrode haftenden Bläschen verdeckten, aktiven Plätze müssen daher nach einiger Zeit gegenüber der Gesamtzahl der noch wirksamen immer mehr ins Gewicht fallen und schliesslich einen beträchtlichen Bruchteil von ihnen ausmachen. Freilegen dieser Stellen durch abperlende Bläschen bedingt jetzt einen Abfall des Potentials zu positiveren Werten. - Die Aufeinanderfolge der Schwankungen ist sehr schnell, infolge der sich häufig ablösenden Blasen. Die Untersuchung geschah deshalb mit einem, mir von Herrn Dr. B a a r s zur Verfügung gestellten, aperiodisch sich einstellenden Röhrenvoltmeter (1).

Am Platin prägt sich das eben geschilderte Verhalten am deutlichsten aus. Nach einigen Tagen betragen die Schwankungen des Potentials einer solchen Kathode bis zu ± 0,050 V. Gleiche Beobachtungen, nur weniger ausgeprägt, konnten an Kupfer und Gold gemacht werden.

Den Einfluss der Blasenbedeckung auf das Potential der Elektrode zeigen die zeitlichen Potentialanstiegkurven am Platin (Fig.8). Die Befreiung der Elektrodenoberfläche von den auf ihr haftenden Blasen durch Abschütteln prägt sich in den senkrecht abfallenden und steil wieder ansteigenden Kurvenästen aus. Doch sind bei weitem nicht die tiefsten Potentiale erreicht worden, wie sich später bei der Beobachtung mit dem schon genannten Röhrenvoltmeter zeigte, denn die zur Messung mit dem Kapillarelektrometer notwendige Zeit lässt das Potential inzwischen stark wieder ansteigen. - Der Grund für den Potentialanstieg ist auch hier wieder die schon besprochene Freilegung der aktiven Stellen der Elektrode.

Stundenlanges Belassen der durch die Elektrolyse in ihrer Oberfläche teilweise veränderten Elektrode ohne Strom oder Durchleitung von Luft unter gleichzeitigem Anliegen einer Spannung versetzen die veränderten Oberflächenzentren nicht wieder in den ursprünglichen Zustand, ein Zeichen für die Beständigkeit des Metallhydrids, falls man ein solches annehmen will, oder der in der Elektrodenoberfläche vorgegangenen sonstigen Veränderung. Es gelingt erst durch stundenlanges Durchleiten von Luft durch den Elektrolyten, ohne dass eine Spannung an der Kathode liegt, die Oberfläche in den anfänglichen Zustand zurückzuversetzen. Nach einer solchen Behandlung verhält sich die Platte wie eine frisch eingesetzte Elektrode ohne elektrolytische Vorbehandlung. Dasselbe erreicht man

durch kurze anodische Polarisation oder, wie schon T a f e l feststellte, durch Zusatz von Anodenflüssigkeit. - Aus alledem geht hervor, dass es sich augenscheinlich um eine Zerstörung der in der Oberfläche gebildeten Metallwasserstoffverbindungen (im allgemeinsten Sinne) durch Oxydation handelt, ein Verhalten, das zugleich die in der Literatur viel diskutierte günstige Wirkung von Sauerstoffspuren auf Wasserstoffkatalysatoren (insbesondere Platin), die durch längeren Gebrauch Trägheitserscheinungen zeigen, zu erklären gestattet. - Die damit gemachte Annahme steht allerdings im Gegensatz zu B o n h o e f f e r s (4) Versuchen, der eine höhere Aktivität der Wasserstoffkatalysatoren durch längere Vorbehandlung der Metalle mit aktivem Wasserstoff erreichen konnte.

b) Stromdichte-Spannungs-Kurven.

Die vorstehenden Erörterungen zeigen genügend die Schwierigkeiten, die der Messung von Ueberspannungen entgegenstehen, sodass garnicht zu erwarten ist, dass man für die untersuchten Metalle an verschiedenen Platten und zu verschiedenen Zeiten reproduzierbare Ueberspannungswerte erreichen kann. Dies war jedoch auch nicht Zweck der Untersuchung, sondern es galt, die von T a f e l geforderte Stromdichte-Abhängigkeit und die wahre, sich aus dem Experiment ergebende, zu vergleichen. Daneben sollte untersucht werden, ob nicht allein aus dem Verlauf der Stromdichte-Spannungs-Kurven geschlossen werden konnte, dass eine Mindestüberspannung nicht vorlag (Fehlen des Knickpunktes). Es kam also darauf an, den Charakter der Kurve, ihre Neigung und ihren Verlauf festzustellen. Die in halblogarithmischer Darstellung (die gemessenen Ueberspannungen werden gegen die Logarithmen der Stromdichten aufgetragen) folgenden Kurven zeigen die Ergebnisse der Untersuchung. - Nach T a f e l sollten die an verschiedenen Metallen gemessenen Stromdichte-Spannungs-Kurven in der gewählten Darstellung parallele Geraden mit bestimmter Neigung ergeben.

Die bei der Aufnahme der Strom-Spannungs-Kurven zu verwendenden Vorsichtsmaßregeln ergeben sich aus dem schon geschilderten Verhalten Wasserstoff entwickelnder Elektroden. Zunächst mussten soweit wie möglich die auf der Elektrodenoberfläche haftenden Bläschen entfernt werden, damit während der Zeit der Potentialmessung die Grösse der aktiven Oberfläche gewährleistet ist. Die Entfernung der Blasen wird durch

Erschüttern der Elektrode erreicht. Bei Quecksilber und Silber musste jedoch auf eine blasenfreie Oberfläche verzichtet werden, da die Erschütterung das Potential dieser Elektroden ungünstig beeinflusst und zu beträchtlichen Potentialschwankungen führt, die sicher nichts mit der Blasenbedeckung zu schaffen haben, deren Ursache vorläufig aber nicht gedeutet werden kann. Bei diesen Metallen wurde versucht, durch möglichst schnelles Hintereinandermessen der Ueberspannung bei den verschiedenen Stromdichten, einen bestimmten Zustand der Oberfläche aufrechtzuerhalten. Alle Kurven bis auf einige an Blei (hier besonders betont) wurden in 2n-H_2SO_4 bei t = 20 C±0,5 C°gemessen. Von ihnen werden jene als die endgültigen angesehen, deren Neigung und Aussehen durch geeignete Variation der Ausführung der Messung reproduzierbar sind. Es zeigt sich ganz allgemein, dass es jene Kurven sind, die der rein logarithmischen Abhängigkeit am nächsten kommen.

Quecksilber (Fig.10).

Die Figur zeigt einige in der Apparatur Fig.1 (s.S. 11) unter Verwendung ausgekochter Schwefelsäure aufgenommene Stromdichte-Spannungs-Kurven. Kurve I wurde sofort nach Beschicken der Apparatur gemessen, Kurve II und III nach mehrtägigem Belassen der Schwefelsäure in der Zelle (unter Durchleiten von Wasserstoff). Die Kurven zeigen alle mehr oder minder die Neigung, bei tiefen Stromdichten ihren geradlinigen Verlauf aufzugeben. Von vornherein wurde vermutet, dass Sauerstoff für den nicht geradlinigen Verlauf verantwortlich sei. Der Abfall der Kurven II und III war nicht anders zu erklären, als dass Sauerstoff trotz aller Vorsichtsmaßregeln durch den Gummistopfen und entgegen dem durchgeschickten Wasserstoffstrom nachträglich in den Elektrolyten gelangt sei. Kurve IV bestätigt die Annahme. Sie wurde nach erneutem Beschicken der Apparatur mit frisch ausgekochtem Elektrolyten gemessen und nähert sich wieder dem geradlinigen Verlauf.

Um die Messungen soweit wie möglich von dem Sauerstoffehler zu befreien, bediente ich mich wieder einer besonderen, in Fig.11 schematisch dargestellten Anordnung. Sie besteht im wesentlichen aus einem zweischenkligen Gefäss, dessen Teile A (Anodenraum)und B (Kathodenraum) durch den Hahn H getrennt werden können. In B befindet sich Anode und Hilfsanode, die durch einen Gummistopfen eingeführt werden; in A einmal die Kathode K, deren Ableitung durch das Wasserstoffzuleitungsrohr geführt wird, und die aus einem platinierten

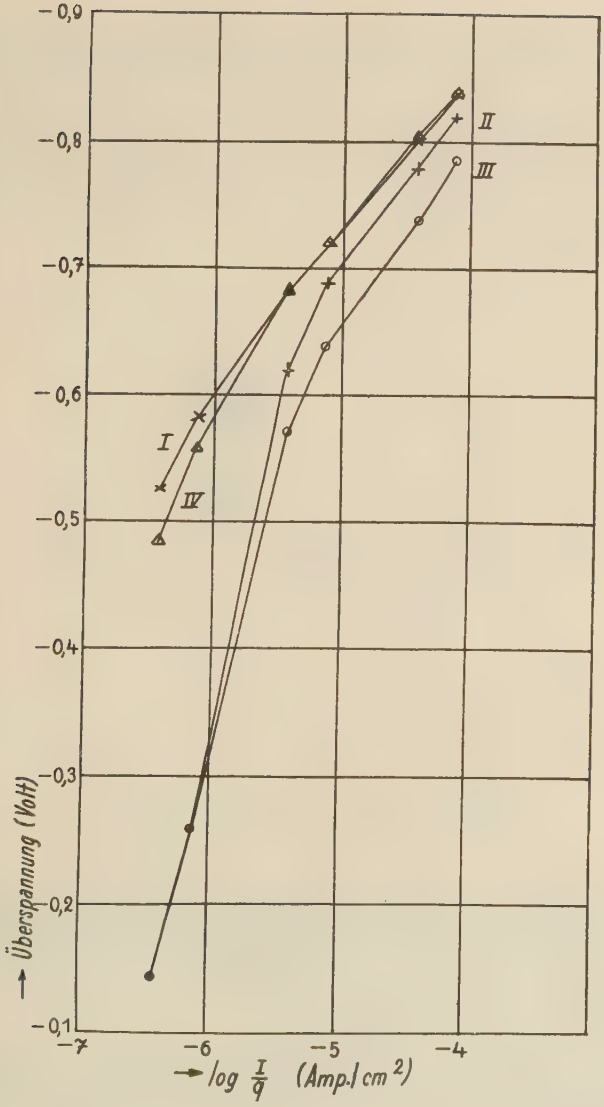


Fig.10. Ueberspannung an Quecksilber in Abhängigkeit von der Stromdichte.

App. Fig.1; q = 1,30 cm²

Pt-Draht bestehende Bezugselektrode N. Der Ableitungsdraht der Kathode besteht bis zum Knick des Wasserstoffzuleitungsrohrs aus dem jeweils verwendeten Kathodenmetall. Ein angeschweisster Platindraht führt als Stromzuleitung durch die Glaswand. Die gestrichelte Verlängerung des Kathodengefässes dient zur Untersuchung des Quecksilbers. Durch Hochsaugen des Quecksilbers in das Vorratsgefäss V kann man der Elektrodenoberfläche verschiedene Grössen geben (9,08; 2,84; 0,91; 0,09 cm^2).

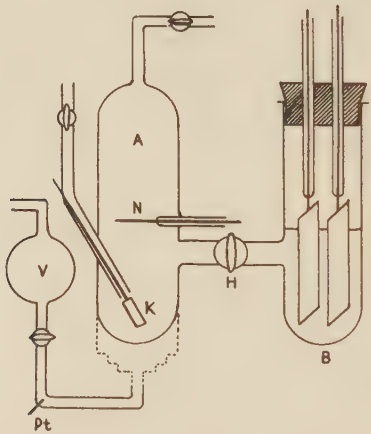


Fig.11. Vereinfachte elektrolytische Zelle zur Ueberspannungs-Bestimmung.

Gummistopfen und Schliffe sind bei der Apparatur vermieden. Stets wird bei geschlossenem Hahn H gearbeitet. Der Elektrolyt wird in A unter Wasserstoffdurchleitung ausgekocht. Der Flüssigkeitsspiegel liegt im Kathodengefäss höher, um jeden Zutritt von Anodenflüssigkeit zu vermeiden.

Dass die in Fig.11 dargestellte Anordnung eine bessere Sauerstoffreiheit des Elektrolyten erreichen lässt, zeigen die an Quecksilber in dieser Apparatur aufgenommenen Kurven (Fig.12) im Vergleich mit den in Fig.10 dargestellten. Sie tragen bis zu den tiefsten gemessenen Werten geradlinigen Verlauf. Die Kurven I und III sind mit absteigender Stromdichte ("abwärts") II und IV mit aufsteigender Stromdichte ("aufwärts") gemessen worden. Besondere Maßnahmen waren für ihre

Messung nicht erforderlich, nur musste dafür Sorge getragen werden, dass das Quecksilber nicht bewegt wurde.

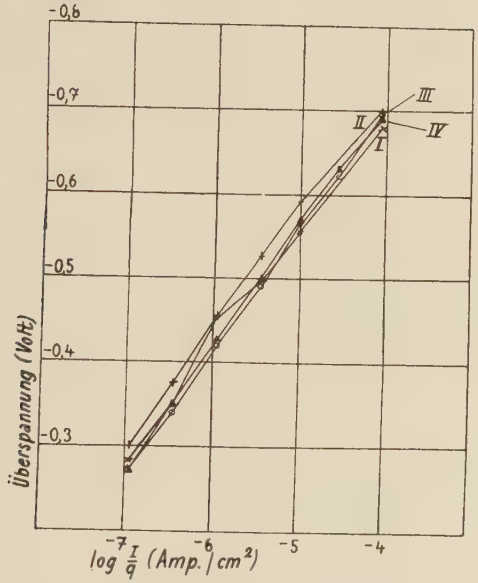


Fig.12. Ueberspannung an Quecksilber in Abhängigkeit von der Stromdichte.

App. Fig.11; q = 9,08 cm^2.

Fig.13 zeigt die an verschiedenen grossen Quecksilberoberflächen aufgenommenen Stromdichte-Spannungs-Kurven (I = 9,08 cm^2 ... IV = 0,09 cm^2). Auf der Abszisse sind auch hier die sich aus der Stromstärke und der Elektrodenoberfläche berechnenden Stromdichten aufgetragen. Man sollte deshalb erwarten, dass die Stromdichte-Spannungs-Kurven zusammenfielen. Doch liegen die an den verschiedenen Oberflächen gemessenen Potentiale trotz gleicher Stromdichte weit auseinander. Je grösser die Oberfläche der untersuchten Quecksilberkathode ist, um so höher liegen unter sonst gleichen Bedingungen die Ueberspannungen, so dass hieraus geschlossen werden darf, dass die wirksame Oberfläche der Elektrode nicht der gewählten Quecksilberoberfläche gleichgesetzt werden kann, sondern als kleiner angesehen werden muss. -

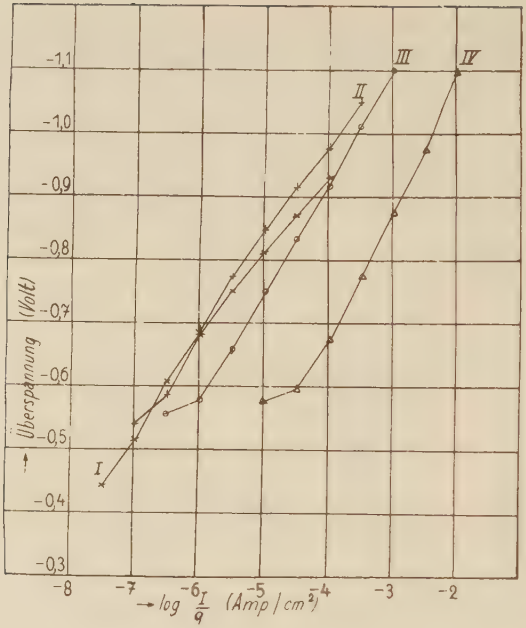


Fig.13. Ueberspannung an Quecksilber in Abhängigkeit von der Stromdichte. Einfluss der Elektrodengrösse. (App. Fig.11).

I: q = 9,08 cm² II: q = 2,84 cm²
III: q = 0,91 cm² IV: q = 0,09 cm²

In nahem Zusammenhang mit dieser Erscheinung steht vermutlich die schon beschriebene Blasenbildung an Quecksilberelektroden (s.S.28). Die Blasen entstehen nur in der Kapillarschicht des Elektrolyten zwischen Glaswand und Quecksilber.

Platin (Fig.14).

Die Stromdichte-Spannungs-Kurven I bis VI wurden ohne Abschütteln der Blasen, und zwar IV und VI "aufwärts", die übrigen "abwärts" gemssen. Die Kurven, deren Aufnahme sich über sieben Tage erstreckt, lassen einmal den zeitlichen Anstieg des Potentials erkennen, dann aber auch den schon beschriebenen Einfluss der Blasenbedeckung auf die wahre Stromdichte bei Aufwärts- und Abwärtsmessen. Grosse Beachtung verdient Kurve VII als die einzig reproduzierbare, die

unter Abschütteln der Gasblasen bei jeder Potentialmessung durch Erschütterung des Elektrodenhafens erhalten wurde und, was wichtig ist, einen geradlinigen Verlauf zeigt.

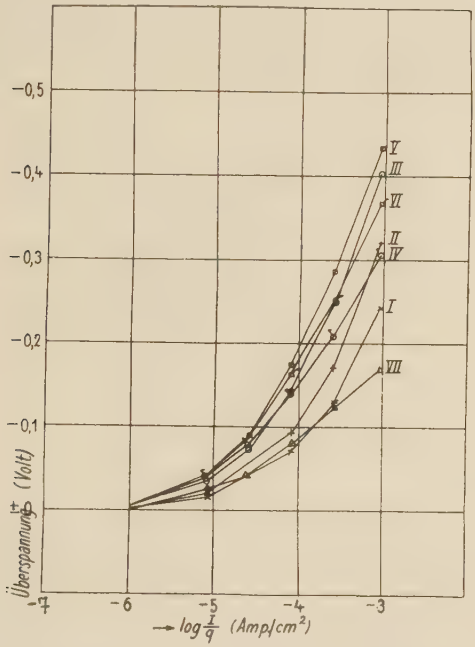


Fig.14. Ueberspannung an Platin, glatt, in Abhängigkeit von der Stromdichte (App. Fig.1)

Die Potentiale wurden, um dem rasch folgenden Anstieg der Uebersps nnung infolge der sofortigen Wiederbedeckung der Elektroden mit Gasblasen zu entgehen, mit dem schon erwähnten Röhrenvoltmeter gemessen.

Alle genannten Kurven wurden in der Apparatur Fig.1 erhalten. Die Schwefelsäure durfte im Kathodengefäss in Gegenwart der Elektrode nicht ausgekocht werden, denn dann zeigte nicht nur das Gleichgewichtspotential positive Werte, sondern auch bei Belastung der Elektrode mit Stromdichten von $3 \cdot 10^{-5}$ Amp. waren die Elektrodenpotentiale gegen die ruhende H_2-Elektrode positiv. - Selbst nach tagelangem Anliegen von Strom

gingen die Potentiale nicht wieder zu negativen Werten über und erst eine erneute Beschickung der Gefässe mit frischem Elektrolyten brachte die gewohnten Potentiale zurück.-Man darf vermuten, dass Platinspuren in siedender 2n-H_2SO_4 in Lösung gehen (es ist bekannt, dass Platin in siedender konzentrierter H_2SO_4 langsam in Lösung geht)und hier in Verbindungen vorliegen, die nur mit ganz geringer Stromausbeute wieder abgeschieden werden, ein Verhalten, wie es auch das dem Platin nahe verwandte Iridium zeigt.

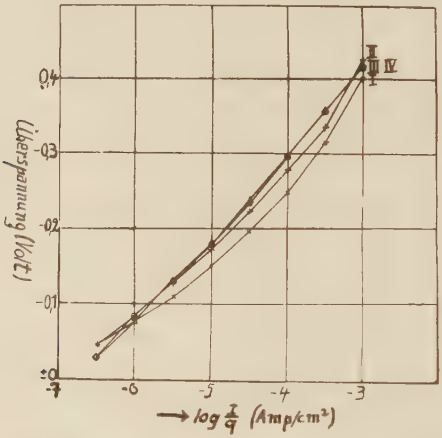


Fig.15. Ueberspannung an Gold, glatt, in Abhängigkeit von der Stromdichte.
(App. Fig.11).

Gold (Fig.15).

Kurve I "abwärts" und II "aufwärts" sind in einem nur durch Durchleiten von Wasserstoff gereinigten Elektrolyten gemessen worden (Sauerstoffeinfluss); Kurve III und IV, beide"aufwärts", wurden in ausgekochtem Elektrolyten aufgenommen. Abschütteln der Blasen ist nur von geringem Einfluss.

Silber (Fig.16).

Die Stromspannungskurven, die absolut sehr weit auseinander liegen, zeigen dennoch einigermaßen parallelen Verlauf. Die Gasblasen können von der Elektrode nicht entfernt werden, da die Erschütterung der Elektrode die Potentialeinstellung stört.

Kurve I "abwärts", II "aufwärts" wurden in nicht ausgekochtem Elektrolyten anschliessend an eine längere

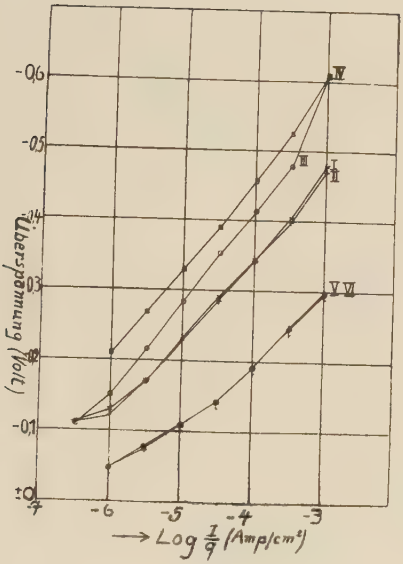


Fig.16. Ueberspannung an Silber, glatt, in Abhängigkeit von der Stromdichte (App. Fig.11).

Unterbrechung des polarisierenden Stromes aufgenommen, Kurve III "abwärts" so gemessen, dass vor jeder Kompensation der polarisierende Strom einige Minuten unterbrochen wurde. Die übrigen Kurven sind in ausgekochter 2n-H_2SO_4 gemessen worden. Kurve IV "aufwärts", Kurve V "abwärts", Kurve VI "aufwärts", die beiden letzten nach einer langen Unterbrechung des elektrolysierenden Stromes. Die mehr oder minder lange Unterbrechung des elektrolysierenden Stromes ist zum Teil für die verschiedene absolute Lage der Kurven verantwortlich.

Kupfer, glatt, (Fig.17).

An Kupfer sind am ehesten geradlinige Kurven zu erhalten. Kurve I "aufwärts" zeigt den Einfluss geringer Sauerstoffspuren, der bei niederen Stromdichten sehr deutlich zum Ausdruck kommt. Bei einer Stromdichte von $3{,}16 \cdot 10^{-7}$ Amp./cm^2 liegt das Elektrodenpotential

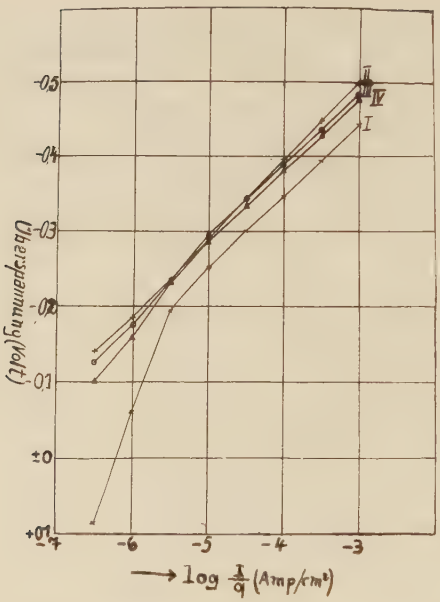


Fig.17. Ueberspannung an Kupfer, glatt, in Abhängigkeit von der Stromdichte. (App. Fig.11).

nach einigen Minuten bei ca +0,1 V. Die Kurve wurde in nicht ausgekochtem, wohl aber durch stundenlanges Durchleiten von Wasserstoff gereinigtem Elektrolyten aufgenommen. Kurve II "abwärts", III und IV "aufwärts" wurden in ausgekochter 2n-H_2SO_4 gemessen. Auch nach stundenlangem Warten fällt bei tiefen Stromdichten das Potential kaum mehr zu positiveren Werten ab.

Blei, glatt (Fig.18).

Hier sind geradlinige Kurven durch Befreien der Elektrode von den anhaftenden Gasblasen zu erreichen. Kurve I "abwärts", II "aufwärts" wurden ohne Abschütteln der Blasen in ausgekochtem Elektrolyten gemessen; Kurve III "abwärts", IV "aufwärts" dagegen unter Befreiung der Elektrode von den auf ihr haftenden Blasen aufgenommen. - Die Potentiale sind gegen Rühren des Elektrolyten in 2n-H_2SO_4 nicht empfindlich, wohl dagegen in 0,02 n-H_2SO_4. Kurve V "abwärts" und VI "aufwärts" wurden, da sie in dieser hundertfach ver-

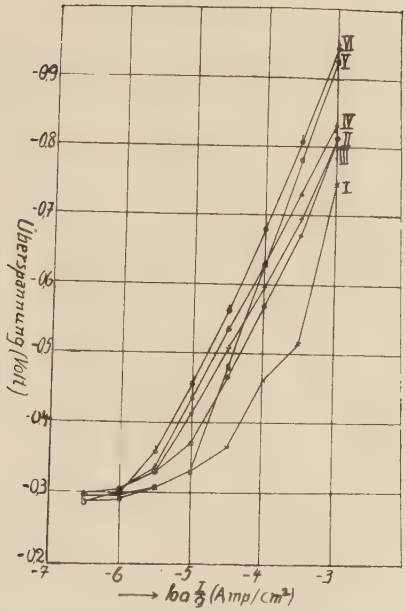


Fig.18. Ueberspannung an Blei, glatt, in Abhängigkeit von der Stromdichte.
(App. Fig.11)

dünnten Säure gemessen sind, ohne Erschütterung aufgenommen. Die Potentiale liegen bei den gleichen Stromdichten in dieser Säure bei erheblich negativeren Werten. Wie man aus der Empfindlichkeit der Potentiale gegen Rührung des Elektrolyten schliessen darf, liefert die hier schon merklich werdende Ionenkonzentrationspolarisation einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur Gesamtpolarisation.

Blei, formiert (Fig.19).

An "formiertem" Blei konnten weder in 2n- noch in 0,02 n-H_2SO_4 und bei Anwendung aller in Betracht kommenden Hilfsmittel wie Schütteln, Rühren, Stromunterbrechung usw. wirklich geradlinige Kurven gemessen werden. Kurve I "abwärts", II "aufwärts" wurden in 2n-H_2SO_4, Kurve III "abwärts", IV "aufwärts" in 0,02n-H_2SO_4 gemessen. Auch hier ist das Potential negativer und gegen Rührung empfindlich, was wieder zu dem beim glatten Blei über Ionenkonzentrationspolarisation Gesagten berechtigt.

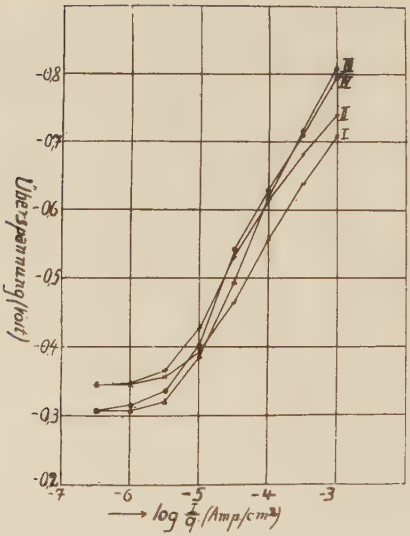


Fig.19. Ueberspannung an Blei, formiert, in Abhängigkeit von der Stromdichte. (App. Fig.11).

Es sei aber noch einmal ausdrücklich betont, dass bei Verwendung von 2n-H_2SO_4 in allen Versuchen, Rührung des Elektrolyten keinen nennenswerten Einfluß auf das Potential hat, von einer Ionenkonzentrationspolarisation in allen anderen Fällen demnach nicht die Rede sein kann.

3. Auswertung der experimentellen Ergebnisse.

Wenn man nun die experimentellen Ergebnisse des letzten Teiles der vorliegenden Arbeit den Forderungen der T a f e l schen Gleichung gegenüberstellt, so ergibt sich einwandfrei, dass die zu erwartende logarithmische Abhängigkeit der Ueberspannung von der Stromdichte besteht. Zwar wird sie durch den Ausfall wirksamer Oberflächenelemente der Elektroden infolge der mehr oder weniger grossen Blasenbedeckung sowie Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit durch längere Strombelastung und viele andere Dinge entstellt, doch zeigen die vorliegenden Messungen, dass man diese Hindernisse mit einiger Mühe bei allen untersuchten Metallen soweit überwinden kann, dass sie das Gesamtbild nicht stören. Alle Kurven ausser jenen am formierten Blei zeigen geradlinigen Verlauf.

Die Abflachung der Kurven bei niederen Stromdichten zeigen neben Blei, Gold, Silber und unter besonderen Umständen auch Quecksilber (bei kleinen Oberflächen). Beim Blei erklärt sich die erst in der Nähe des Ruhepotentials einsetzende Abflachung der Kurven zwanglos aus der mit Annäherung an das Ruhepotential eintretenden spontanen Auflösung des Bleis (s.S.22). Dieselbe Erklärung kommt jedoch für die edleren Metalle nicht in Frage. Aber auch ihr Verhalten spricht mehr für als gegen die von T a f e l aufgestellte Theorie. Wie ich bei der Ableitung der T a f e l schen Stromdichte-Abhängigkeit betonte, wurde die Reaktion

$$2H \longrightarrow H_2$$

als praktisch nicht umkehrbar angesehen und die inverse Reaktion

$$H_2 \longrightarrow 2H$$

vollkommen vernachlässigt. Die Kurven zeigen, dass diese Vernachlässigung bei höheren Stromdichten berechtigt ist, nicht dagegen bei sehr kleinen; denn ziehe ich die inverse Reaktion zur Ableitung der Stromdichte-Abhängigkeit mit heran, d.h. setze ich den Verbrauch von atomarem Wasserstoff nicht, wie geschehen, allein der Geschwindigkeitskonstanten der Molisierungsreaktion proportional, sondern berücksichtige ich dabei die inverse Reaktion, so ergibt sich

$$-\frac{dc_H}{dt} = k \cdot c_H^2 - k' \cdot c_{H_2},$$

und die gewöhnliche T a f e l sche Gleichung geht über

in $$\varepsilon = E' + \frac{RT}{2F} \ln k'F - \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{I}{q} - k'F \cdot c_{H_2}\right)$$

Diese modifizierte Gleichung erfasst die Abflachung der Kurven bei kleinen Stromdichten und fordert zu gleicher Zeit auch das Anwachsen der Ueberspannung von Null zu höheren Werten bei Steigerung der Stromdichte von Null zu grösseren.

Doch wird auch folgendesmit für die Abflachung der Kurven verantwortlich zu machen sein. Da die Ueberspannung durch eine mehr oder minder grosse Ansammlung von atomarem Wasserstoff auf der Elektrode bedingt ist muss man vermuten, dass infolge des herrschenden Konzentrationsgefälles Wasserstoffatome in den Elektrolyten diffundieren werden. Bei niederen Stromdichten wird dann auf Grund der vorhergegangenen höheren Belastung der Elektrode, die Konzentration des atomaren Wasserstoffs in der der Elektrode nahen Elektrolytschicht eine höhere sein als an der Elektrodenoberfläche selbst. Dies würde zu einer Rückdiffusion von Wasserstoffatomen aus den Elektrolyten zur Elektrode führen und auch einen verlangsamten Abfall des Potentials bei tiefen Stromdichten erwarten lassen. - Im Zusammenhang hiermit sei erwähnt, dass die im ersten Teil vorliegender Untersuchung stets beobachtete Fortdiffusion von Wasserstoff in den Elektrolyten nicht unbedingt auf einer Diffusion von molekularem Wasserstof beruhen muss, sondern dass auch eine solche von Wasserstoffatomen denkbar ist.

Ganz im Gegensatz zur T a f e l schen Theorie stehen jedoch die gefundenen Neigungen der Stromdichte Spannungs-Kurven aller Metalle. Der von der Theorie geforderte universelle b-Wert von 0,029 V. wird in allen Fällen weit überschritten. Jedem Metall kommt ein charakteristischer b-Wert zu. In beistehender Tabelle sind die b-Werte der untersuchten Metalle zusammengestellt.

Tabelle 14.

Wahrscheinlichste Werte für b, graphisch ermittelt.

Kathodenmaterial	b	aus Abbildung
Platin (glatt)	-0,085	14
Gold "	-0,123	15
Silber "	-0,120	16
Kupfer "	-0,105	17
Blei "	-0,200	18
Quecksilber	-0,147	12

Die von W e s t r i p gegebene Erklärung für diese Abweichungen dürfte nach vorliegenden Untersuchungen in Frage gestellt sein, da mit möglichst blasenfreier Elektrode gearbeitet wurde. Andererseits vermögen vorliegende Untersuchungen keine Deutung der Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment zu geben.

Zum Schluss sei darauf hingewiesen, obwohl es sich aus dem Gesagten von selbst ergibt, dass man auch auf Grund der Untersuchung der Strom-Spannungs-Kurven zu der Ablehnung einer Mindestüberspannung im Sinne eines Zersetzungspotentials für Wasserstoff kommen muß.

V. Zusammenfassung.

1. Eine mit dem Metall wechselnde Mindestüberspannung des Wasserstoffs mit der Bedeutung eines "Abscheidungspotentials" besteht nicht. Die in früheren Arbeiten gefundenen Mindestüberspannungen sind durch Restströme vorgetäuscht worden.

2. Die Ueberspannung wächst an allen untersuchten Metallen ausser an Quecksilber bei konstanter Stromdichte mit der Elektrolysendauer an.

3. Die Stromdichte-Spannungs-Kurven zeigen rein logarithmischen Verlauf im Sinne der von T a f e l aufgestellten Beziehung

$$\zeta = a + b \cdot \log \frac{I}{q}$$

Die Konstanten b werden (im Gegensatz zu T a f e l) allerdings mit dem Metall wechselnd und stets grösser, als die von der Theorie geforderten, gefunden.

4. Es wurde eine Bestimmungsmethode für Sauerstoff ausgearbeitet, die gestattet, noch 10^{-8} g mit Sicherheit quantitativ festzustellen.

Literaturverzeichnis.

1) E. Baars, Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg. Bd.63.1928

2. C.W. Bennett und J.G. Thompson, Ztschr.Elektrochem. 22,233 (1916).

3) M. Le Blanc, Ztschr.physikal.Chem. 8,299.1891; 12,382 1893

4) K.F. Bonhoeffer, Ztschr.physikal.Chem. 113,199 (1924).

6) W.A. Caspari, Ztschr.physikal.Chem. 30,89 1899

7) A. Coehnu. K. Dannenberg, Ztschr.physikal.Chem, 38,618 (1901).

8) F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen S.314, 4.Aufl. Leipz.1923.

9) F. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen. S.312. 4.Aufl. Leipz.1923.

10) S. Glasstone, Journ.Chem. Soc. London 125,2414; 125,2646 (1924).

11) S. Glasstone, Journ.chem.Soc.London 123,2926 (1923); 125,250 (1924).

12) F. Haber und R. Russ, Ztschr.physikal.Chem. 47,257 (1904).
F. Haber, Ztschr.Elektrochem. 8,539 (1902).

13) N.V.S. Knibbs, Trans. Faraday Soc.19,800 (1924)

14) M. Knobel, P. Caplan, M. Eisemann, Trans. Americ.elektrochem.Soc. 43,55 (1923)

15) G.N. Lewis und R.F. Jackson, Ztschr. physikal.Chem.56,207 (1906).

16) E. Liebreich u. W. Wiederholt, Ztschr.Elektrochem. 30,263 (1924).

17) F. Meunier, Bull.de Belg. 9,300 (1923).

18) H.G. Möller, Ztschr.physikal.Chem. 65,226 (1909). Ann.Physik (4) 25,725 (1908) 27,665 (1908).

19) E. Müller, Ztschr.anorg.allg.Chem.26,1 (1900).

20) W. Nernst, Theoretische Chemie, S.866, 11.-15.Aufl. Stuttgart 1926.

21) E. Newbery, Journ.chem.Soc.London 105,2419 (1914); 109,1051 (1916).

22) T. Onoda, Ztschr.anorg.allg.Chem.165,93 (1927).

23) T. Onoda, Ztschr.anorg.allg.Chem.162,57 (1927).

24) Ostwald-Luther-Drucker, Physiko-chemische Messungen, 4.Aufl. Leipzig 1925.

25) A. Smits, Ztschr.Elektrochem. 30,214 (1924).

26) J. Tafel, Ztschr.physikal.Chem.50,641 (1905). 34,200 (1900).

27) A. Thiel und W. Hammerschmidt, Ztschr.anorg.allg.Chem. 132,15 (1923).

28) A. Thiel und E. Breuning, Ztschr.anorg.allg,Chem. 83,329 (1913).

29) Viscount Elveden u. E. Sikinson, Journ.chem.Soc.London 123,2715 (1923.

30) A. Coehn, Ztschr.Elektrochem. 6,39 (1899).

31) G.M. Westrip, Journ.chem.Soc.London 125,1112 (1925).

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg von November 1926 bis April 1929 ausgeführt.

Herrn Dr. E. B a a r s ,

meinem hochverehrten Lehrer, auf dessen Anregung die Arbeit ausgeführt worden ist, danke ich für seine stets bereite und tatkräftige Unterstützung.

Nicht minder fühle ich mich verpflichtet,

Herrn Professor A. T h i e l

für sein Wohlwollen und sein stetes Interesse an der Förderung der Arbeit, sowie für reichliche Bereitstellung von Institutsmitteln ehrerbietigen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 26.Dezember 1902, wurde ich, Carl K a y s e r, Sohn des Realschullehrers Carl Kayser, in Bad Salzuflen geboren. Ich besitze die lippische Staatsangehörigkeit. Die Kindheit verlebte ich in meiner Vaterstadt, besuchte hier die Volksschule, dann die Realschule und seit dem Jahre 1919 die Oberrealschule in Detmold, die ich am 17.März 1922 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Seit dem S.S.1922 studierte ich Chemie an den Universitäten zu Leipzig und Marburg. Das erste Verbandsexamen bestand ich im November 1924, das zweite im November 1926, beide in Marburg. Seit Mitte des W.S.1926/27 gehöre ich dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Marburg an.

Meine akademischen Lehrer waren in Leipzig: Böttger, Hantzsch, Hein, Herglotz, Le Blanc, Lichtenstein, Meisenheimer, Ostwald, Paal, Rassow, Reddelien, Stobbe und Wiener;
in Marburg: v.Auwers, Krollpfeiffer, Strecker, Thiel und Weigel.

Ihnen allen schulde ich grossen Dank.

Druck der Omnitypie Ges. Nachf. L. Zechnall Stuttgart